

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-186671

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
C09D 5/00
C09D201/06
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 08-343738

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1996

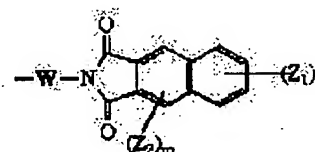
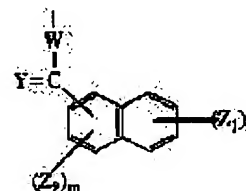
(72)Inventor : MIZUTANI KAZUYOSHI
MOMOTA ATSUSHI

(54) COMPOSITION FOR REFLECTION PREVENTIVE FILM MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the composition for a reflection preventive film material high in light absorbance and good in resolution and independence of film thickness and superior in a resist pattern and high in dry etching speed and to provide a resist pattern forming method by using this composition.

SOLUTION: The reflection preventive composition contains a polymer compound having, on the side chains, structures each represented by formula I or II in which W is a bonding group to the main chain of the each polymer; Y is an O or S atom or a =N-V group; each of Z1 and Z2 is an electron donative group; (m) is 0, 1, or 2 and (n) is 0, 1, 2, or 3, and when each is 2 or 3, each of Z1 and Z2 may be same or different; and V is a hydroxy or NH2 or 1-20C straight or branched or cyclic alkyl or 5-14C aromatic or heterocyclic or 1-20C alkoxy group, each optionally substituted.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3632875

[Date of registration] 07.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-186671

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	F I	
G 0 3 F	7/11	5 0 3	G 0 3 F	7/11 5 0 3
C 0 9 D	5/00		C 0 9 D	5/00 M
	201/06			201/06
G 0 3 F	7/004	5 0 6	G 0 3 F	7/004 5 0 6
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30 5 7 4
			審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 20 頁)	
(21) 出願番号	特願平8-343738		(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 12月24日			富士写真フイルム株式会社
				神奈川県南足柄市中沼210番地
			(72) 発明者	水谷 一良
				静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
				真フイルム株式会社内
			(72) 発明者	百田 淳
				静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
				真フイルム株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料用組成物

(57) 【要約】

【課題】 光吸光度が大きく、解像力、膜厚依存性が良好で優れたレジストパターンが得られ、大きなドライエッチング速度を有する反射防止膜材料用組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法。

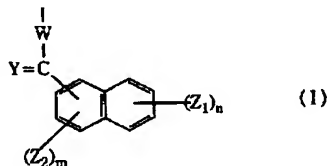
【解決手段】 ナフタレン環を有する特定の構造の基を有する高分子化合物を含有する反射防止膜材料用組成物及びそれを用いたレジストパターンの形成法。

1

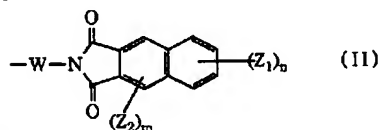
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を側鎖に有する高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜材料用組成物。

【化1】



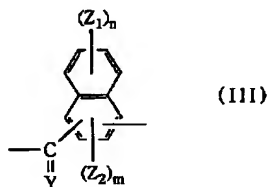
【化2】



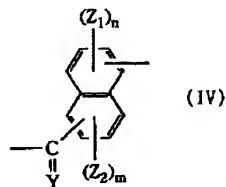
式(I)あるいは(II)において、Wは高分子主鎖への連結基を表し、Yは酸素原子、イオウ原子またはN-Vを表し、Z₁、Z₂は同一でも異なってもよく電子供与性基を表し、mは0~2、nは0~3の整数を表す。m、nが2~3の場合、Z₁、Z₂はそれぞれ同じでも異なってもよい。Vは-OH、-NH₂または炭素数1~20の直鎖、分岐、環状のいずれでもよいアルキル基(これらは置換基を有していてもよい)、置換基を有していてもよい炭素数5~14の芳香環基あるいはヘテロ芳香環基、または炭素数1~20のアルコキシ基を表す。

【請求項2】 下記一般式(III)又は一般式(IV)で示される構造を、繰り返し単位の一部として主鎖または側鎖に有する高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜材料用組成物。

【化3】



【化4】



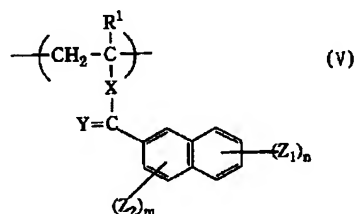
式(III)あるいは(IV)において、Yは酸素原子、イオウ原子またはN-Vを表し、Z₁、Z₂は同一でも異

2

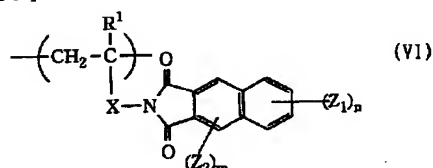
なってもよく電子供与性基を表し、mは0~2、nは0~3の整数を表す。m、nが2~3の場合、Z₁、Z₂はそれぞれ同じでも異なってもよい。Vは-OH、-NH₂または炭素数1~20の直鎖、分岐、環状のいずれでもよいアルキル基(これらは置換基を有していてもよい)、置換基を有していてもよい炭素数5~14の芳香環基あるいはヘテロ芳香環基、または炭素数1~20のアルコキシ基を表す。

【請求項3】 一般式(V)又は一般式(VI)で示される構造の繰り返し単位を有する高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜材料用組成物。

【化5】



【化6】



式(V)あるいは(VI)において、R¹は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表す。Xは2価の連結基を表す。Y、Z₁、Z₂、m、nは請求項1に記載のものと同義である。m、nが2~3の場合、Z₁、Z₂はそれぞれ同じでも異なってもよい。

【請求項4】 前記一般式(V)又は一般式(VI)において、Z₁、Z₂が各々-OH、-OR⁴、-NR⁵R⁶又は-SR⁴から選ばれた基であることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜材料用組成物。(ここで、R⁴は炭素数が1から20までの炭化水素基を表す。またR⁵、R⁶は各々同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数が1から20までの炭化水素基を表す。)

【請求項5】 下記(a)(b)を含有する事を特徴とする反射防止膜材料用組成物。

(a) 請求項1に記載の一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する高分子化合物。

(b) メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれた少なくとも一つの置換基で置換されたメラミン、グアナミン、グリコールウリルもしくはウレア化合物。

【請求項6】 一般式(I)又は一般式(II)において、Wが単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を

有していてもよいアラルキレン基から選ばれた基を含む連結基であり(Wはいずれも途中に $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を1つ以上有していてもよい。)、 Z_1 、 Z_2 が $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{SR}^4$ 、 $-\text{NR}^5$ 、 R^6 から選ばれた基であることを特徴とする請求項5に記載の反射防膜材料用組成物。(m、nが2～3の場合、 Z_1 、 Z_2 はそれぞれ同じであっても異っていてもよい。 R^4 は炭素数が1～20の炭化水素基を表し、 R^5 、 R^6 は各々同じでも異っていてもよく、水素原子、炭素数が1～20の炭化水素基を表す。)

【請求項7】 下記(a)(c)を含有する事を特徴とする反射防止膜材料用組成物。

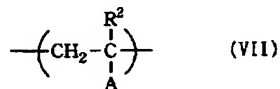
(a) 請求項1に記載の一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する高分子化合物。

(c) メチロール基、アルコキシメチル基またはアシロキシメチル基から選ばれた基によって2つ以上置換されたフェノールまたはナフトールまたはヒドロキシアントラセン化合物。

【請求項8】 一般式(I)又は一般式(II)において、Wが単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基から選ばれた基を含む連結基であり(Wはいずれも途中に $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を1つ以上有していてもよい。)、 Z_1 、 Z_2 が $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{SR}^4$ 、 $-\text{NR}^5$ 、 R^6 から選ばれた基であることを特徴とする請求項7に記載の反射防膜材料用組成物。(m、nが2～3の場合、 Z_1 、 Z_2 はそれぞれ同じであっても異っていてもよい。 R^4 は炭素数が1～20の炭化水素基を表し、 R^5 、 R^6 は各々同じでも異っていてもよく、水素原子、炭素数が1～20の炭化水素基を表す。)

【請求項9】 前記一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する高分子化合物中に、下記一般式(VII)で示される繰り返し構造単位を2重量%～50重量%含有することを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料用組成物。

【化7】



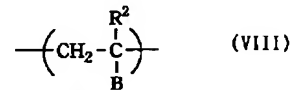
式中、 R^1 は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表し、Aは末端に $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OR}^4$ 基又は $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 基を有する有機官能基を表す。 R^4 は炭素数が1から20までの炭化水素基を表す。

【請求項10】 一般式(VII)において、Aが $-\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

CH_3 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 CH_2OCH_3 、又は $-\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$ 、 CH_2OCH_3 、とホルマリンとの反応で得られた基であることを特徴とする請求項9に記載の反射防止膜材料用組成物。

【請求項11】 前記一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する高分子化合物中に、下記一般式(VIII)で示される繰り返し構造単位を2重量%～30重量%含有することを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料用組成物。

【化8】



式中、 R^2 は上記請求項9に記載の R^1 と同義であり、Bは末端にエポキシ基を有する有機官能基を表す。

【請求項12】 上記請求項1～11のいずれか1項に記載の反射防止膜材料用組成物を使用することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種放射線を用いるリソグラフィプロセスにおいて、下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜材料用組成物、並びに該反射防止膜材料用組成物を用いるレジストパターン形成法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フォトレジストは、半導体ウエファー、ガラス、セラミックもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で0.5～2μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線等の放射線により焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像して画像が形成される。さらにこの画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブリケーション工程等がある。

【0003】 フォトレジストを用いた半導体の微細加工において、寸法の微細化に伴い基板面からの光反射の防止が重要課題になってきている。従来この目的には吸光剤入りフォトレジストが用いられてきたが、解像力を損なうという問題点があった。そこでフォトレジストと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)を設ける方法が広く検討されるようになってきた。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに

対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ、数多くの検討が行われている。例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したものが挙げられる。

【0004】有機系反射防止膜用材料として望まれる物性として、放射線に対して大きな吸光度を有すること、レジスト溶剤に不溶であること（レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと）、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物が無いこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えばProc. SPIE, Vol. 2195, 225 ~ 229(1994)にも記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前出の特許記載の化合物はこれらの要求全てを満たすものではなく、その改良が望まれていた。例えばこれまでの反射防止膜ではバインダーの光吸収能力が十分でなく別途吸光剤の増量が必要であったり、吸光度の高めるため芳香族系吸光剤を多く含有するものは、ドライエッチング速度が遅いという問題点を有する。また架橋系にカルボン酸基のようなアルカリ浸透性を高める官能基を含むものは、アルカリ性水溶液による現像を行った場合、反射防止膜の膨潤を招き、レジストパターン形状の悪化を招くという問題を有する。

【0006】従って、本発明の目的は、光吸光度が大きく、解像力、膜厚依存性が良好で優れたレジストパターンが得られ、大きなドライエッチング速度を有する反射防止膜材料用組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、大きなドライエッチング速度を有し、光吸光度が優れ、解像力、膜厚依存性が良好で優れたレジストパターンが得られるレジストパターン形成方法を提供することにある。

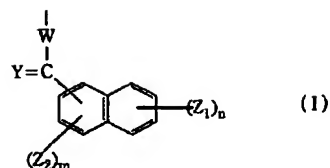
【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明の目的は、下記構成によって達成される。

(1) 下記一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を側鎖に有する高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜材料用組成物。

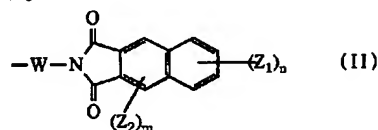
【0008】

【化9】



【0009】

【化10】

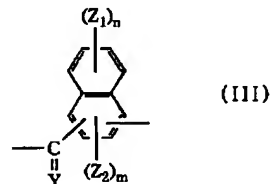


【0010】式(I)あるいは(II)において、Wは高分子主鎖への連結基を表し、Yは酸素原子、イオウ原子または=N-Vを表し、Z₁、Z₂は同一でも異なってもよく電子供与性基を表し、mは0~2、nは0~3の整数を表す。m、nが2~3の場合、Z₁、Z₂はそれぞれ同じでも異なってもよい。Vは-OH、-NH₂または炭素数1~20の直鎖、分岐、環状のいずれでもよいアルキル基（これらは置換基を有していてもよい）、置換基を有していてもよい炭素数5~14の芳香環基あるいはヘテロ芳香環基、または炭素数1~20のアルコキシ基を表す。

(2) 下記一般式(III)又は一般式(IV)で示される構造を、繰り返し単位の一部として主鎖または側鎖に有する高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜材料用組成物。

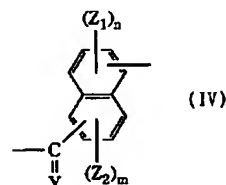
【0011】

【化11】



【0012】

【化12】



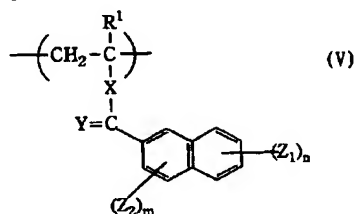
【0013】式(III)あるいは(IV)において、Yは酸素原子、イオウ原子または=N-Vを表し、Z₁、Z₂は同一でも異なってもよく電子供与性基を表し、mは0

～2、nは0～3の整数を表す。m、nが2～3の場合、Z₁、Z₂はそれぞれ同じでも異なってもよい。Vは-OH、-NH₂または炭素数1～20の直鎖、分岐、環状のいずれでもよいアルキル基（これらは置換基を有していてもよい）、置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香環基あるいはヘテロ芳香環基、または炭素数1～20のアルコキシ基を表す。

【0014】(3) 一般式(V)又は一般式(VI)で示される構造の繰り返し単位を有する高分子化合物を含むことを特徴とする反射防止膜材料用組成物。

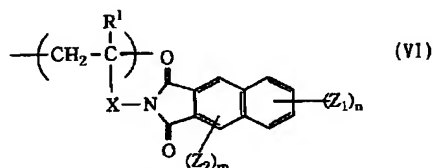
【0015】

【化13】



【0016】

【化14】



【0017】式(V)あるいは(VI)において、R¹は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表す。Xは2価の連結基を表す。Y、Z₁、Z₂、m、nは請求項1に記載のものと同義である。m、nが2～3の場合、Z₁、Z₂はそれぞれ同じでも異なってもよい。

(4) 前記一般式(V)又は一般式(VI)において、Z₁、Z₂が各々-OH、-OR⁴、-NR⁵R⁶又は-SR⁴から選ばれた基であることを特徴とする上記(3)に記載の反射防止膜材料用組成物。(ここで、R⁴は炭素数が1から20までの炭化水素基を表す。またR⁵、R⁶は各々同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数が1から20までの炭化水素基を表す。)

【0018】(5) 下記(a)(b)を含有する事を特徴とする反射防止膜材料用組成物。

(a) 上記(1)に記載の一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する高分子化合物。

(b) メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれた少なくとも一つの置換基で置換されたメラミン、グアナミン、グリコールウリルもしくはウレア化合物。

【0019】(6) 一般式(I)又は一般式(II)に

10

20

30

40

において、Wが単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基から選ばれた基を含む連結基であり(Wはいずれも途中に-CO₂、-、-CONH-、-O-、-CO-、-SO₂-を1つ以上有していてもよい。)、Z₁、Z₂が-OH、-OR⁴、-SR⁴、-NR⁵R⁶から選ばれた基であることを特徴とする上記(5)に記載の反射防止膜材料用組成物。(m、nが2～3の場合、Z₁、Z₂はそれぞれ同じであっても異なってもよい。R⁴は炭素数が1～20の炭化水素基を表し、R⁵、R⁶は各々同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数が1～20の炭化水素基を表す。)

【0020】(7) 下記(a)(c)を含有する事を特徴とする反射防止膜材料用組成物。

(a) 上記(1)に記載の一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する高分子化合物。

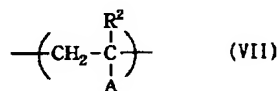
(c) メチロール基、アルコキシメチル基またはアシロキシメチル基から選ばれた基によって2つ以上置換されたフェノールまたはナフトールまたはヒドロキシアントラセン化合物。

【0021】(8) 一般式(I)又は一般式(II)において、Wが単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基から選ばれた基を含む連結基であり(Wはいずれも途中に-CO₂、-、-CONH-、-O-、-CO-、-SO₂-を1つ以上有していてもよい。)、Z₁、Z₂が-OH、-OR⁴、-SR⁴、-NR⁵R⁶から選ばれた基であることを特徴とする上記(7)に記載の反射防止膜材料用組成物。(m、nが2～3の場合、Z₁、Z₂はそれぞれ同じであっても異なってもよい。R⁴は炭素数が1～20の炭化水素基を表し、R⁵、R⁶は各々同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数が1～20の炭化水素基を表す。)

(9) 前記一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する高分子化合物中に、下記一般式(VII)で示される繰り返し構造単位を2重量%～50重量%含有することを特徴とする上記(1)に記載の反射防止膜材料用組成物。

【0022】

【化15】



【0023】式中、R²は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表し、Aは末端に-CH₂、OH基、-CH₃、OR⁴基又は-CH₂、OCOCH₃基を有する有機官能基を表す。R⁴は炭素数が1から20ま

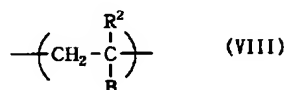
での炭化水素基を表す。

(10) 一般式(VII)において、Aが $-\text{CONHCH}_2$ 、 OH 、 $-\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 CH_2 、 OH 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 CH_2OCH_3 、又は $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2$ 、 CHCOCH_3 とホルマリンとの反応で得られた基であることを特徴とする上記(9)に記載の反射防止膜材料用組成物。

(11) 前記一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する高分子化合物中に、下記一般式(VIII)で示される繰り返し構造単位を2重量%~30重量%含有することを特徴とする上記(1)に記載の反射防止膜材料用組成物。

【0024】

【化16】



【0025】式中、 R^2 は上記上記(9)に記載の R^2 と同義であり、Bは末端にエポキシ基を有する有機官能基を表す。

(12) 上記(1)~(11)のいずれか1つに記載の反射防止膜材料用組成物を使用することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【0026】

【発明の実施の形態】一般式(I)、(III)、(IV)において、ナフタレン環に連結する $-\text{C}(=\text{Y})-$ 基は、KrFエキシマレーザの波長(248nm)とのマッチングの観点から、ナフタレン環のβ位に位置する方が好ましい。

【0027】W、Xで示される連結基としては、単結合、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基から選ばれた基を含む連結基(W、Xはいずれも途中に $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を1つ以上有していてもよい)。

【0028】置換基を有していてもよいアルキレン基としては、置換基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^*$ 、 $-\text{SR}^*$ 、 $-\text{NR}^*\text{R}^*$ 、ハロゲン基)を有していてもよい炭素数1~20の直鎖アルキレン鎖(途中に $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を一つ以上有していてもよい)、置換基を有していてもよい炭素数1~20の分岐アルキレン鎖、途中に環状アルキレン構造を有していてもよい炭素数1~20のアルキレン鎖等が挙げられる。

【0029】置換基を有していてもよいアリーレン基としては、置換基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^*$ 、 $-\text{SR}^*$ 、 $-\text{NR}^*\text{R}^*$ 、ハロゲン基)を有していてもよい炭素数6~14のアリー

ン基(途中に $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を一つ以上有していてもよい)等が挙げられる。

【0030】置換基を有していてもよいアラルキレン基としては、置換基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^*$ 、 $-\text{SR}^*$ 、 $-\text{NR}^*\text{R}^*$ 、ハロゲン基)を有していてもよい炭素数7~15のアラルキレン基(途中に $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を一つ以上有していてもよい)等が挙げられる。

【0031】W、Xで示される連結基としては、単結合、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、置換基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^*$ 、 $-\text{SR}^*$ 、 $-\text{NR}^*\text{R}^*$ 、ハロゲン基)を有していてもよい炭素数1~20の直鎖アルキレン鎖(途中に $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を一つ以上有していてもよい)、置換基を有していてもよい炭素数1~20の分岐アルキレン鎖、途中に環状アルキレン構造を有していてもよい炭素数1~20のアルキレン鎖がより好ましいものとして挙げられる。ここで R^* は炭素数1~20のアルキル基を表し、 R^* 、 R^* は水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表す。

【0032】 Z_1 、 Z_2 は各々電子供与性基を表す。電子供与性基とはハメットの置換基定数 σ が負の値を示すものの事を示す。 Z_1 、 Z_2 は各々 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^*$ 、 $-\text{SR}^*$ 、 $-\text{NR}^*\text{R}^*$ が好ましい。ここで R^* は炭素数1~20のアルキル基を表し、 R^* 、 R^* は水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表す。

【0033】 R^* 、 R^* 、 R^* としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ラウリル基、n-ステアリル基が好ましく、ドライエッチング速度を低下させない意味でメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の非環状の炭素数1~6の炭化水素基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、2,3-ジクロロプロピル基、2,3-ジブromoプロピル基が特に好ましい。

【0034】Yは、酸素原子、イオウ原子又は $=\text{N}-\text{V}$ を表す。ここでVは、ヒドロキシ基、アミノ基又は置換基を有していてもよい、炭素数1~20の直鎖、分岐、環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数5~14の芳香環基あるいはヘテロ芳香環基、または炭素数1~20のアルコキシ基を表す。

【0035】ここで、置換基を有していてもよい、炭素数1~20の直鎖、分岐、環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル

基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基、*n*-ステアシル基等が挙げられる。

【0036】置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香環基あるいはヘテロ芳香環基としては、ピロール基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、フェナンスレン基、アントラセン基等が挙げられる。

【0037】炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、メトキシカルボニルメチルオキシ基、エトキシカルボニルメチルオキシ基等が挙げられる。

【0038】Yとしては、特に酸素原子あるいはイオウ原子が好ましい。

【0039】本発明の高分子化合物には、上記一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する繰り返し単位以外に非架橋性のモノマーを共重合する事が可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整ができる。このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸*n*-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど）；

【0040】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、

クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、*N*-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、*N*、*N*-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、*N*、*N*-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、*N*-メチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、*N*-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、*N*、*N*-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、*N*、*N*-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチル-*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、バルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0041】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキ

シルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど);ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど;

【0042】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、ヒドロキシスチレン(例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど)、カルボキシスチレン;クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど);イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど);マレイン酸あるいはフマル酸の

ジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど)又はモノアルキルエステル類;アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、前記本発明において使用される繰り返し構造単位と共重合可能な付加重合性不飽和化合物であればよい。

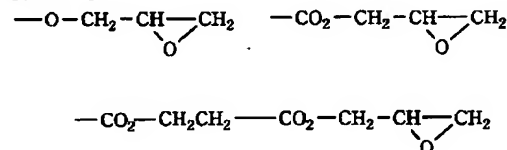
【0043】なかでも、高分子化合物の熱架橋性を高められる意味で水酸基を含有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、あるいは上記それぞれに対応する(メタ)アクリルアミドモノマー、ビニルアルコール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシメチルスチレンが好ましい。またドライエッチング速度を低下させずにポリマーの溶剤溶解性を良好に保てる意味で、炭素数1~10のアルキル鎖を有するアルキル(メタ)アクリレートモノマーも好ましい。

【0044】本発明の反射防止膜材料用組成物における高分子化合物は、その高分子鎖中に架橋性基を有していてもよい。例えば、上記一般式(VII)又は(VIII)で示される架橋性基を有する繰り返し構造単位を共重合したもののが挙げられる。

【0045】一般式(VII)又は(VIII)においてR¹は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表し、Aは、末端に-CH₂OH基、-CH₂OR¹、又は-CH₂OCOCH₃基を有する有機官能基を表す。R¹は炭素数が1から20までの炭化水素基を表す。好ましくは、Aが-CONHCH₂OH、-CONHCH₂OCH₃、-C₆H₄CH₂OH、-C₆H₄CH₂OCH₃、-CONHC(CH₃)₂CHCOCH₃をホルマリンと反応させた基である。Bは、末端にエポキシ基を有する有機官能基を表す。好ましくは、下記で示される基である。

【0046】

【化17】

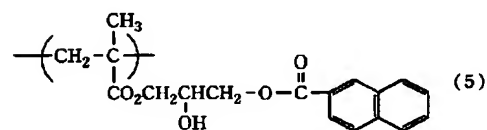
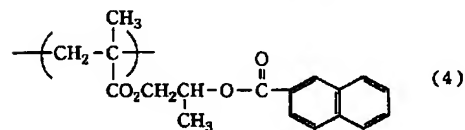
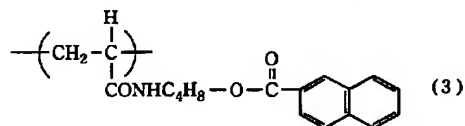
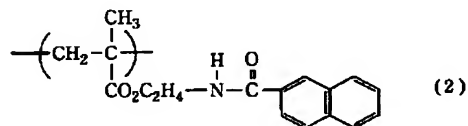
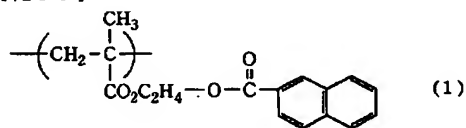


【0047】本発明における高分子化合物中の一般式(I)又は一般式(II)で示される構造を有する繰り返し構造単位の含有量としては10~99重量%、好ましくは30~97重量%、更に好ましくは50~95重量%である。本発明における高分子化合物中において、上

記一般式 (VII) 又は (VIII) で示される架橋性基を有する繰り返し構造単位の含有量としては、全繰り返し単位に対して、2~50重量%が好ましく、より好ましくは5~30重量%である。本発明における高分子化合物中において、上記一般式 (I) 又は一般式 (II) で示される繰り返し構造単位及び一般式 (VII) 又は (VIII) で示される架橋性基を有する繰り返し構造単位以外の他の繰り返し単位の含有量としては、全繰り返し単位に対して、0~80重量%が好ましく、より好ましくは20~70重量%である。以下に本発明における高分子化合物の具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

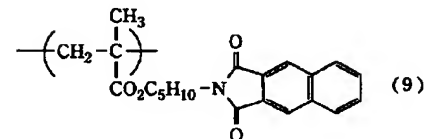
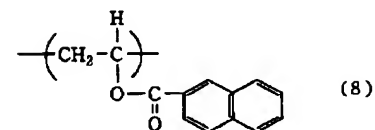
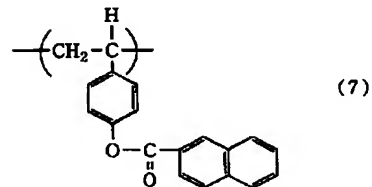
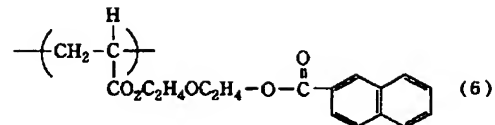
【0048】

【化18】



【0049】

【化19】



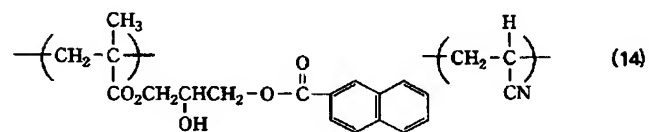
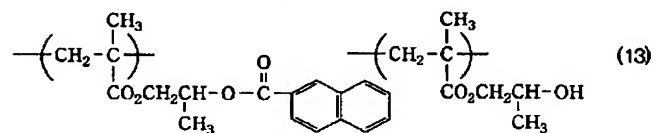
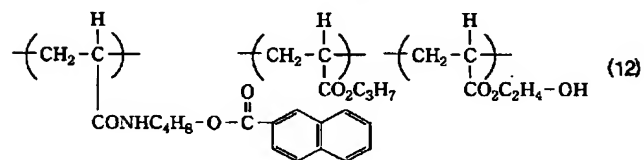
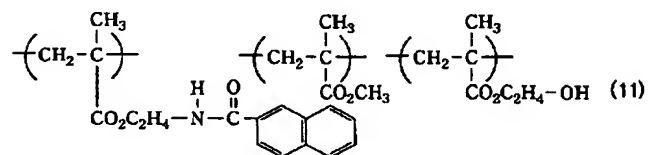
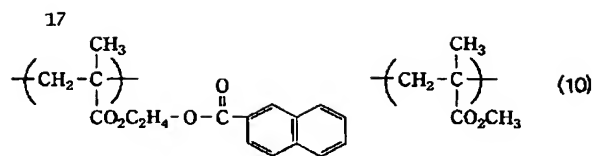
【0050】

30 【化20】

(10)

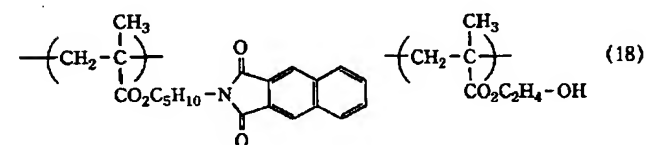
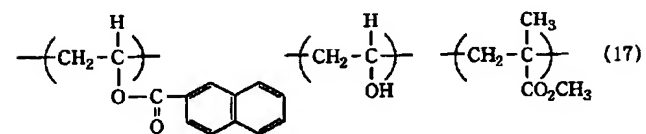
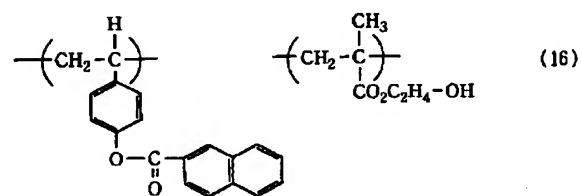
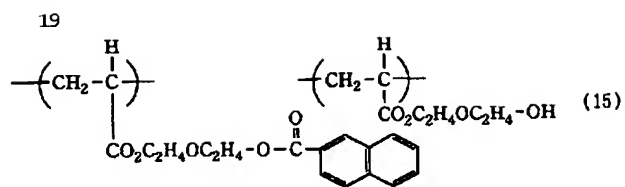
特開平 10-186671

18



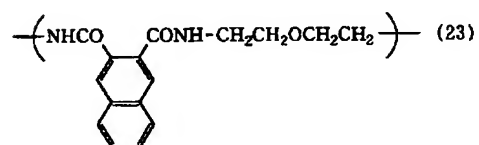
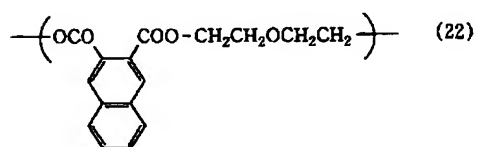
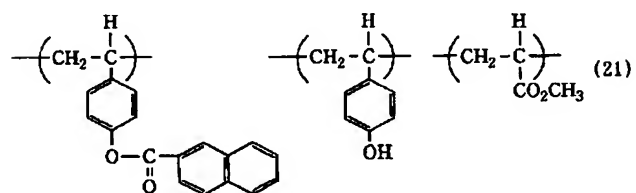
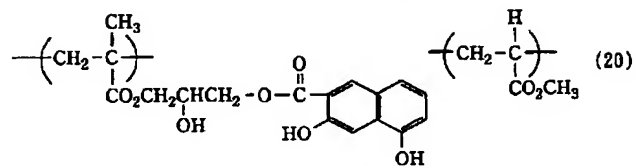
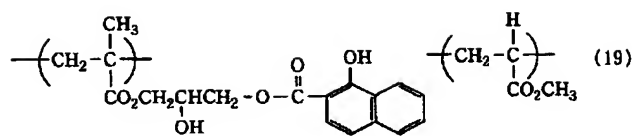
【0051】

【化21】



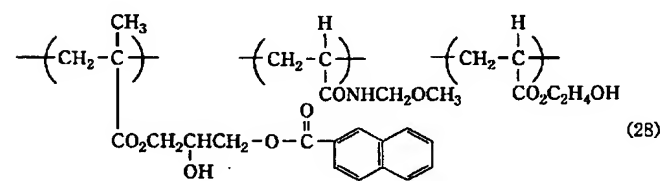
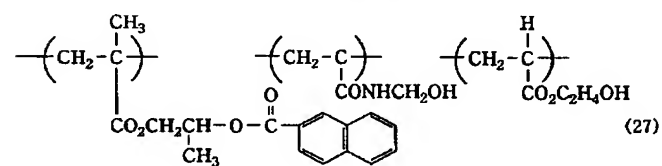
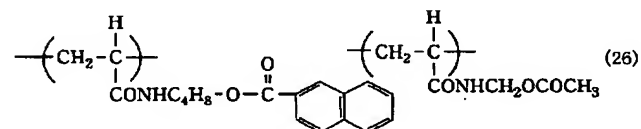
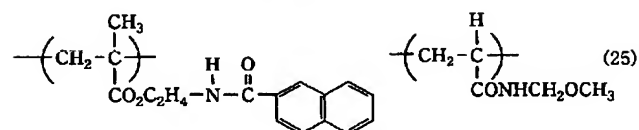
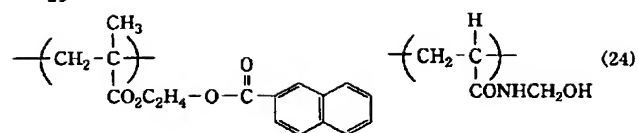
21

22



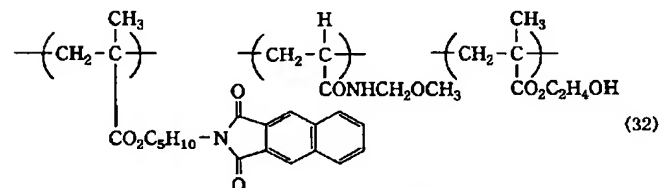
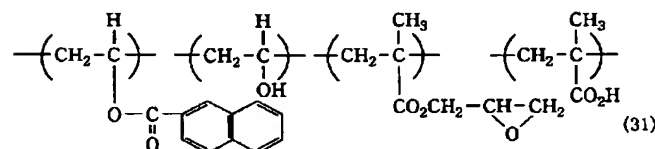
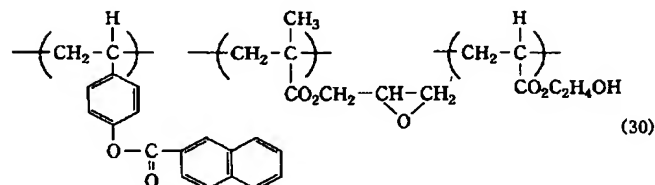
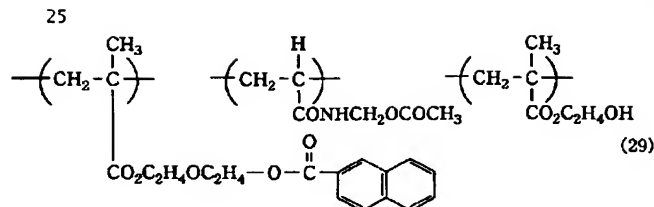
23

24



【 0 0 5 4 】

【 化 2 4 】



【0055】本発明の反射防止膜を形成する高分子化合物は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等種々の方法が可能である。

【0056】本発明の反射防止膜を形成する高分子化合物の分子量は、使用する塗布溶剤、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変るが、重量平均として1000~1000000、好ましくは2000~300000、さらに好ましくは3000~200000である。本発明において、上記高分子化合物の反射防止膜材料用組成物中の含有量としては、30~100重量%が好ましく、より好ましくは50~90重量%である。

【0057】本発明の反射防止膜材料用組成物には、上塗りするフォトレジストとの界面混合（インターミキシング）を防ぐ意味で、塗布後加熱により熱架橋させることが好ましい。すなわち、本発明の反射防止膜材料用組成物に熱架橋剤として（b）または（c）をさらに含有することが好ましい。

【0058】本発明の反射防止膜材料用組成物において（a）成分とともに、（b）成分として含有されるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基

ら選ばれた少なくとも一つの置換基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物は、（a）成分の高分子吸光剤を加熱により架橋し、上塗りするフォトレジストとのインターミキシングを抑えることができる。これらの化合物中のメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基のうち少なくとも一種の基の含有量は、メラミンの場合は2~6個、グリコールウリル、グアナミン、ウレア化合物の場合は2~4個であるが、好ましくはメラミンの場合は5~6個、グリコールウリル、グアナミン、ウレア化合物の場合は3~4個である。

【0059】これらのメチロール基含有化合物はいずれもメラミン、グリコールウリル、グアナミンあるいはウレアを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。また、アルコキシメチル基含有化合物はメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。アシロキシメチル基含有化合物はメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

【0060】以下、これらの上記置換基を有する化合物の具体例を挙げる。メラミン化合物として、例えばヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物などが挙げられる。グアナミン化合物として、例えばテトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

【0061】グリコールウリル化合物としては、例えばテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物等が挙げられる。

【0062】ウレア化合物としては、例えばテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

【0063】本発明の反射防止膜材料用組成物における(b)成分の含有量は全固形分に対して2～50重量%、好ましくは5～30重量%である。

【0064】次に、本発明の反射防止膜材料用組成物において(a)成分とともに、(c)成分として含有されるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれた少なくとも一つの基で置換されたフェノール化合物、ナフトール化合物またはヒドロキシアントラセン化合物は、(b)成分の場合と同様、熱架橋により(a)成分と上塗りフォトレジストとのインターミキシングを抑制するとともに、更に反射防止膜組成物の吸光度をさらに高めるものである。

【0065】(c)成分に含まれるメチロール基、アシロキシメチル基またはアルコキシメチル基の数は1分子当たり少なくとも2個必要であり、熱架橋性および保存安定性の観点からフェノール性OH基の2位、4位がすべて置換された化合物が好ましい。また、骨格となるナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物は、OH基の2位が未置換であっても置換基を有していてもよい。骨格となるナフトール化合物においてもOH基の2位以外は未置換であっても置換基を有し

ていてもよい。

【0066】これらのメチロール基含有化合物はフェノール性OH基の2位または4位が水素原子であるフェノール性OH基含有化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。また、アルコキシメチル基含有化合物は上記メチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。アシロキシメチル基含有化合物は、上記メチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下アシルクロリドと反応させることにより得られる。

【0067】骨格化合物としてはフェノール性OH基の2位または4位が未置換のフェノール化合物、ナフトール、ヒドロキシアントラセン化合物、例えばフェノール、o-、m-、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、ビスフェノール-Aなどのビスフェノール類、4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、TrisP-PA(本州化学工業(株)製品)、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシアントラセン等が使用される。

【0068】(c)成分の具体例としては、例えばトリメチロールフェノール、トリ(メトキシメチル)フェノール、トリメチロールフェノールの1～2個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、トリメチロール-3-クレゾール、トリ(メトキシメチル)-3-クレゾール、トリメチロール-3-クレゾールの1～2個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、2,6-ジメチロール-4-クレゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノール-A、テトラメトキシメチルビスフェノール-A、テトラメチロールビスフェノール-Aの1～3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール-4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、テトラメトキシメチル-4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、TrisP-PAのヘキサメチロール体、TrisP-PAのヘキサメトキシメチル体、TrisP-PAのヘキサメチロール体の1～5個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、ビスヒドロキシメチルナフタレンジオール等がある。ヒドロキシアントラセン化合物としては、例えば1,6-ジヒドロキシメチル-2,7-ジヒドロキシアントラセン等が挙げられる。アシロキシメチル基含有化合物としては、例えば上記メチロール基含有化合物のメチロール基を一部又は全部アシロキシメチル化した化合物が挙げられる。

【0069】これらの化合物の中で好ましいのはトリメチロールフェノール、ビスヒドロキシメチル-p-クレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、Tris

10

20

30

40

50

P-PA（本州化学工業（株）製品）のヘキサメチロールまたはそれらのメチロール基がアルコキシメチル基、およびメチロール基とアルコキシメチル基の両方で置換されたフェノール化合物である。これらの（c）成分の本発明の組成物中の含有量は固形分に対して2～50重量%、好ましくは5～30重量%である。

【0070】本発明の反射防止膜材料用組成物には、必要に応じてさらなる吸光剤、接着助剤、界面活性剤を添加することが可能である。

【0071】さらなる吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」（CMC出版）や、染料便覧（有機合成化学協会編）に記載の市販の吸光剤、例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124、C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73、C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210、C. I. Disperse Violet 43、C. I. Disperse Blue 96、C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163、C. I. Solvent Orange 2及び45、C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49、C. I. Pigment Green 10、C. I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、反射防止膜材料用組成物100重量部に対し、50重量部以下、好ましくは30重量部以下の割合で配合される。

【0072】接着助剤は、主に、基板あるいはレジストと反射防止膜材料用組成物の密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γクロロプロピルトリメトキシシラン、γアミノプロピルトリエトキシシラン、γグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダ

ゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾールチオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げることができる。

【0073】これらの接着助剤は、反射防止膜材料用組成物100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0074】本発明の反射防止膜材料用組成物には、ストリーション等の塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合する事ができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo. 75、No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の内、特にフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0075】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0076】本発明の反射防止膜材料用組成物を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエー

テル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸メチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組み合わせで使用される。更に、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【0077】これらの溶剤の中でプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチルが安全性の観点で好ましい。

【0078】本発明において、反射防止膜の上に塗布されるレジストとしては、ネガ、ポジ型いずれも使用出来るが、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、もしくはアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、もしくは光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジストが好適であり、例えば富士ハントマイクロエレクトロニクス社製FHi-620BC、ARCH-2が挙げられる。

【0079】本発明の反射防止膜材料用組成物を使用したポジ型フォトリソレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記ア

ルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0080】これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0081】上記反射防止膜材料用組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮膜、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法による塗布後ベークして反射防止膜材料用組成物を硬化させ反射防止膜を作成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては0.01～3.0μmが好ましい。また塗布後ベークする条件としては80～250℃で1～120分間である。その後、フォトリソレジストを塗布、その後所定のマスクを通して、露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストを得ることができる。必要に応じて露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。

【0082】本発明の反射防止膜材料用組成物は、吸光部は大きな十分な吸光係数を有しているため反射光防止効果が高く、また吸光部に含まれる芳香環等の環状炭素の含有率（重量分率）が小さいため、さらに吸光度を高めるため吸光部の添加量を多くしてもドライエッチング速度の低下が少ない。

【0083】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1（（10）の合成）

モノマー合成

2-ヒドロキシエチルメタクリレート130gと2-塩化ナフトイル190.5gをアセトン600mlに添加した後、トリエチルアミン101gを滴下した。40℃で4時間反応させた後、蒸留水2リットルを添加し、沈殿した生成物をデカンテーションにより集めた。生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。収率75%。

ポリマー合成

上記モノマーを10gとメチルメタクリレート10gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加熱し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は34000であった。

【0084】合成例2（（13）の合成）

モノマー合成

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート144gと2-塩化ナフトイル190.5gをアセトン600mlに添

加した後、トリエチルアミン101gを滴下した。40℃で4時間反応させた後、蒸留水2リットルを添加し、沈殿した生成物をデカンテーションにより集めた。生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。収率80%。

ポリマー合成

上記モノマーを12gと2-ヒドロキシプロピルメタクリレート10gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は25000であった。

【0085】合成例3（（14）の合成）

モノマー合成

グリシジルメタクリレート142gと2-ナフトエ酸172gとメトキシハイドロキノン0.5gをアセトン600mlに添加した後、トリエチルアミン101gを滴下した。70℃で4時間反応させた後、蒸留水2リットルを添加し、沈殿した生成物をデカンテーションにより集めた。生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。収率80%。

ポリマー合成

上記モノマーを12gとアクリロニトリル8gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は19000であった。

【0086】合成例4（（15）の合成）

モノマー合成

ジエチレングリコールアクリレート160gと2-塩化ナフトイル190.5gをアセトン600mlに添加した後、トリエチルアミン101gを滴下した。40℃で4時間反応させた後、蒸留水2リットルを添加し、沈殿した生成物をデカンテーションにより集めた。生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。収率80%。

ポリマー合成

上記モノマーを12gとジエチレングリコールアクリレート10gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標

準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は52000であった。

【0087】合成例5（（18）の合成）

モノマー合成

2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物198gに5-アミノペンタノール103gとジオキサン400gを添加し80℃で4時間反応させた。得られたイミド体200gをDMF500gに溶かした後、塩化メタクリロイル74を添加し、そこへトリエチルアミン72gを滴下した。40℃で4時間反応させた後、蒸留水2リットルを添加し、析出した生成物を濾過により集めた。生成物は酢酸エチル/ヘキサンで再結晶した。収率72%。

ポリマー合成

上記モノマーを12gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート10gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は41000であった。

【0088】合成例6（（27）の合成）

上記合成例2のモノマー合成で得られたメタクリルモノマー18gとN-メチロールアクリルアミド2.5gとアクリル酸-2-ヒドロキシエチル16gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は18000であった。

【0089】合成例7（（22）の合成）

ジエチレングリコール21.2gに2,3-ナフタレンジカルボン酸ジメチル24.4gを加え、これに酢酸カルシウム0.02gと三酸化アンチモンを触媒として加えた。窒素ガスを送りながら加熱し、200℃まで昇温させた。減圧下さらに温度を上げて過剰のジエチレングリコールを留去し、目的のポリマーを得た。

【0090】比較例1の合成

9-ヒドロキシメチルアントラセン208g、トリエチルアミン101gとヒドロキノン1gをDMF1リットルに溶解させた。そこに塩化アクリロイル90gを反応液液温が30℃を超えないようにして2時間かけて滴下した。蒸留水2リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率75%。得られたアクリルモノマー7gとメチルアクリレート12gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を

30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は4000であった。

【0091】実施例1～6、比較例1

合成例1～6で得た高分子吸光剤18gとヘキサメトキシメチルメラミン2gをプロピオン酸エトキシエチルに溶解させ10%溶液とした後、孔径0.10μmのテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過し、反射防止膜溶液を調製した。これをスピナーを用い、シリコンウエファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で170℃3分間加熱し、反射防止膜を形成した。同様にして比較例1の合成で得たポリマーからも反射防止膜溶液を調製した。

【0092】実施例7～12

実施例1～6のヘキサメトキシメチルメラミンに代わって、TriSP-PAのヘキサメチロール体（本州化学工業（株）製品）2.0gを用い、実施例1～6と同様にして各々実施例7～12の反射防止膜溶液を得た。

実施例13

合成例7で得たポリマー5gにヘキサメトキシメチルメラミン3gを加え、これらを乳酸エチルに溶解させ、10%溶液として実施例1～6と同様にして各々実施例13の反射防止膜溶液を得た。

【0093】実施例1～13及び比較例1の反射防止膜溶液は孔径0.10μmのテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過した後、これをスピナーを用い、シリコンウエファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で170℃3分間加熱し、反射防止膜を形成した。上記反射防止膜の膜厚は全て0.17μmにそろえた。つい*

表1

化合物	248nmの膜吸光度 (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチ 速度 (Å/分)
実施例1	8.011	0.27	0.98	683
実施例2	8.373	0.27	0.98	662
実施例3	7.893	0.27	0.98	691
実施例4	7.968	0.27	0.98	683
実施例5	8.011	0.27	0.98	679
実施例6	8.718	0.27	0.98	690
実施例7	7.339	0.27	0.98	622
実施例8	7.493	0.27	0.98	601
実施例9	7.037	0.27	0.98	623
実施例10	7.011	0.27	0.98	618
実施例11	7.176	0.27	0.98	598
実施例12	8.718	0.27	0.98	590
実施例13	9.314	0.27	0.98	659
比較例1	8.157	0.28	0.97	512

*でこれらの反射防止膜をレジストに使用する塗布溶剤例えばγ-ブチロラクトン、プロピオン酸エトキシエチルに浸漬し、その溶剤に不溶である事を確認した。

【0094】得られた反射防止膜上にKrFエキシマレーザー用ポジ型フォトレジストとしてARCH-2（フジハントエレクトロニクステクノロジー（株）製品）を塗布した後（膜厚0.85μm）、縮小投影露光装置（ニコン（株）製NSR-2005i9C）を用い露光した後、露光後加熱として、110℃で60秒処理した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間乾燥した。このようにして得られたシリコンウエファー上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察して、限界解像力および膜厚依存性を調べた。また248nmの膜吸光度とドライエッチ速度も評価した。ここで、248nmの膜吸光度は石英板上に反射防止膜材料用組成物を塗布、加熱乾燥して膜を形成し、それを（株）島津製作所製分光光度計UV-240により測定した。限界解像力は膜厚0.85μmにおいて、0.50μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を意味する。膜厚依存性はレジスト膜厚0.85μmにおける感度と膜厚0.87μmにおける感度の比により評価した。この値が1.0に近い程好ましい。ドライエッチ速度は日本真空技術（株）製CSE-1110によりCF₄/O₂条件下で測定した。

【0095】評価の結果を下記表1に示した。これにより本発明の反射防止膜材料用組成物は膜吸光度が高く、フォトレジストの限界解像力向上、および基板からの反射光低減による定在波起因の感度の膜依存性が低減しているのがわかる。

【0096】

【表1】

【0097】

【発明の効果】本発明は、ドライエッチング速度が大きくかつ248nmにおける吸光度が大きい特定の構造を有するナフタレン基含有ポリマーを有する反射防止膜材

料用組成物により、ドライエッチング速度が大きく高解像力およびレジスト膜厚依存性に優れた反射防止膜材料用組成物および画像形成法を提供する。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

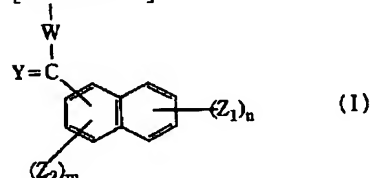
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

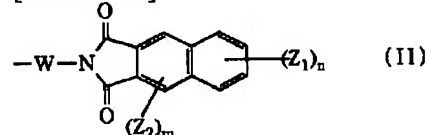
[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for antireflection film ingredients characterized by including the high molecular compound which has the structure shown by the following general formula (I) or the general formula (II) in a side chain.

[Formula 1]



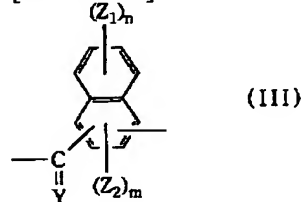
[Formula 2]



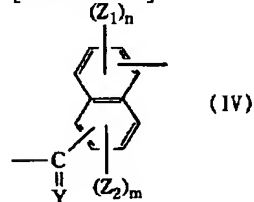
In a formula (I) or (II), W expresses the connection radical to a macromolecule principal chain, Y expresses an oxygen atom, a sulfur atom, or =N-V, and it is Z1 and Z2. It may be the same, or you may differ, an electron releasing group is expressed, and, in m, 0-2n express the integer of 0-3. the case where m and n are 2-3 -- Z1 and Z2 You may differ, even if respectively the same. V is -OH and -NH2. Or the ring radical of the carbon numbers 5-14 which may have the straight chain of carbon numbers 1-20, branching, the alkyl group (these may have the substituent) as which annular any are sufficient, and the substituent, a hetero ring radical, or the alkoxy group of carbon numbers 1-20 is expressed.

[Claim 2] The constituent for antireflection film ingredients characterized by including the high molecular compound which has the structure shown by the following general formula (III) or the general formula (IV) in a principal chain or a side chain as a part of repeat unit.

[Formula 3]



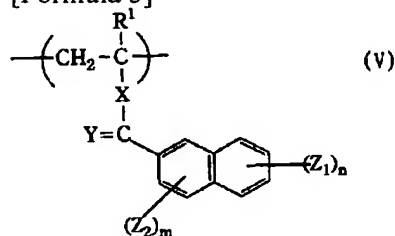
[Formula 4]



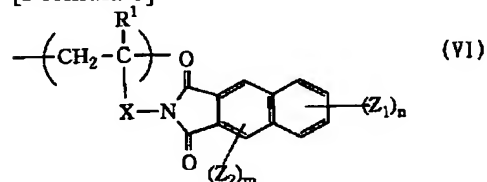
In a formula (III) or (IV), Y expresses an oxygen atom, a sulfur atom, or =N-V, and it is Z1 and Z2. It may be the same, or you may differ, an electron releasing group is expressed, and, in m, 0-2n express the integer of 0-3. the case where m and n are 2-3 -- Z1 and Z2 You may differ, even if respectively the same. V is -OH and -NH2. Or the ring radical of the carbon numbers 5-14 which may have the straight chain of carbon numbers 1-20, branching, the alkyl group (these may have the substituent) as which annular any are sufficient, and the substituent, a hetero ring radical, or the alkoxy group of carbon numbers 1-20 is expressed.

[Claim 3] The constituent for antireflection film ingredients characterized by including the high molecular compound which has the repeat unit of the structure shown by the general formula (V) or the general formula (VI).

[Formula 5]



[Formula 6]



It sets to a formula (V) or (VI), and is R1. A hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, and a cyano group are expressed. X expresses a divalent connection radical. Y, Z1, Z2, m, and n are synonymous with a thing according to claim 1. the case where m and n are 2-3 -- Z1 and Z2 You may differ, even if respectively the same.

[Claim 4] said general formula (V) or general formula (VI) -- setting -- Z1 and Z2 Each-OH, -OR4, and -NR five R6 Or -SR4 from -- constituent for antireflection film ingredients according to claim 3 characterized by being the selected radical. (Here, as for R4, a carbon number expresses the hydrocarbon groups from 1 to 20.) R5 and R6 -- each -- you may differ, even if the same, and a hydrogen atom and a carbon number express the hydrocarbon groups from 1 to 20. [moreover,]

[Claim 5] The constituent for antireflection film ingredients characterized by containing following (a) and (b).

(a) The high molecular compound which has the structure shown by a general formula (I) or a general formula (II) according to claim 1.

(b) The melamine permuted by at least one substituent chosen from the methylol radical, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group, guanamine, glycoluryl, or an urea compound.

[Claim 6] The alkylene group in which W may have single bond and a substituent in the general formula (I) or the general formula (II), It is a connection radical containing the radical chosen from the arylene radical which may have the substituent, and the aralkylene group which may have the substituent (each W may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way.). Z1 and Z2 -OH, -OR4, -SR4, and -NR five R6 from -- constituent for reflective **** ingredients according to claim 5 characterized by being the selected radical. (When m and n are 2-3, even if Z1 and Z2 are the same respectively, they may differ.) R4 a carbon number -- the hydrocarbon group of 1-20 -- expressing -- R5 and R6 each -- you may differ, even if the same, and a hydrogen atom and a carbon number express the hydrocarbon group of 1-20.

[Claim 7] The constituent for antireflection film ingredients characterized by containing following (a) and (c).

(a) The high molecular compound which has the structure shown by a general formula (I) or a general formula (II) according to claim 1.

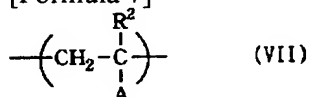
(c) the radical chosen from the methylol radical, the alkoxy methyl group, or the acyloxy methyl group -- the

phenol permuted two or more, a naphthol, or a hydroxy anthracene compound.

[Claim 8] The alkylene group in which W may have single bond and a substituent in the general formula (I) or the general formula (II), It is a connection radical containing the radical chosen from the arylene radical which may have the substituent, and the aralkylene group which may have the substituent (each W may have -CO₂-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO₂- on the way.). Z1 and Z2 -OH, -OR₄, -SR₄, and -NR₅ R₆ from -- constituent for reflective **** ingredients according to claim 7 characterized by being the selected radical. (When m and n are 2-3, even if Z1 and Z2 are the same respectively, they may differ.) R₄ a carbon number -- the hydrocarbon group of 1-20 -- expressing -- R₅ and R₆ each -- you may differ, even if the same, and a hydrogen atom and a carbon number express the hydrocarbon group of 1-20.

[Claim 9] The constituent for antireflection film ingredients according to claim 1 characterized by containing the repeat structural unit shown by the following general formula (VII) in the high molecular compound which has the structure shown by said general formula (I) or general formula (II) 2 % of the weight to 50% of the weight.

[Formula 7]

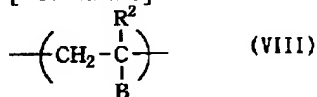


The inside of a formula, and R₂ Expressing a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, and a cyano group, A is at the end. - It is CH₂. An OH radical and -CH₂ OR₄ A radical or -CH₂ OCOCH₃ The organic functional group which has a radical is expressed. R₄ A carbon number expresses the hydrocarbon groups from 1 to 20.

[Claim 10] It sets to a general formula (VII) and A is -CONHCH₂ OH, -CONHCH₂ OCH₃, -C₆ H₄ CH₂ OH, and -C₆ H₄ CH₂ OCH₃. Or -CONHC(CH₃)₂ CHCOCH₃ Constituent for antireflection film ingredients according to claim 9 characterized by being the radical obtained at the reaction with formalin.

[Claim 11] The constituent for antireflection film ingredients according to claim 1 characterized by containing the repeat structural unit shown by the following general formula (VIII) in the high molecular compound which has the structure shown by said general formula (I) or general formula (II) 2 % of the weight to 30% of the weight.

[Formula 8]



The inside of a formula, and R₂ R₂ [given in above-mentioned claim 9] It is synonymous and B expresses with an end the organic functional group which has an epoxy group.

[Claim 12] The resist pattern formation approach characterized by using the constituent for antireflection-film ingredients of a publication for any 1 term of above-mentioned claims 1-11.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resist pattern forming method for using this constituent for antireflection-film ingredients for the constituent for antireflection-film ingredients effective in reduction of the bad influence by the reflection from a substrate substrate, and a list in the lithography process which uses various radiations.

[0002]

[Description of the Prior Art] A photoresist is applied to the thickness of 0.5-2 micrometers by the spin applying method or the roller-coating cloth method on substrates, such as a semi-conductor wafer, glass, a ceramic, or a metal. Then, it heats and dries and a circuit pattern etc. can be burned with radiations, such as ultraviolet rays, through an exposure mask, after giving BEKU after exposure as occasion demands, negatives are developed, and an image is formed. By furthermore etching this image as a mask, the shape of a pattern is processible on a substrate. There are manufacture of the circuit boards, such as semi-conductor production processes, such as IC, liquid crystal, and a thermal head, other photofabrication processes, etc. in a typical applicable field.

[0003] In micro processing of the semi-conductor using a photoresist, prevention of the light reflex from a substrate side is becoming an important problem with detailed-izing of a dimension. Although the photoresist containing an extinction agent had been conventionally used for this purpose, there was a trouble of spoiling resolution. Then, the method of preparing an antireflection film (Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) between a photoresist and a substrate has come to be examined widely. As antireflection film, inorganic membrane types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chromic oxide, carbon, and alpha-silicon, and the organic membrane type which consists of an extinction agent and a polymer ingredient are known. To the former needing a facility of a vacuum evaporation system, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation, the latter is made advantageous at the point which does not need a special facility, and much examination is performed. For example, the condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, The thing, the maleic-anhydride copolymer given in U.S. Pat. No. 5294680, and the reactant of a diamine mold extinction agent which consist of alkaline soluble resin and an extinction agent, The thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylol melamine system heat cross linking agent, The acrylic resin mold antireflection film which has a carboxylic-acid radical, an epoxy group, and an extinction radical given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of a methylol melamine given in JP,8-87115,A and a benzophenone system extinction agent, the thing which added the low-molecular extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A are mentioned.

[0004] As physical properties desired as a charge of organic system antireflection film material, it has a big absorbance to a radiation, There is no low-molecular diffusion object from an antireflection-film ingredient to the inside of a finishing resist at the time of insoluble (INTAMIKISHINGU with a resist layer should not happen) to a resist solvent, spreading, or stoving, Compared with a resist, it may have a big dry etching rate, and they are for example, Proc.SPIE, Vol.2195, and 225-229 (1994). It is indicated.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, a compound given [above-mentioned] in a patent does not fill these the demands of all, and the amelioration was desired. For example, in the old antireflection film, the light absorption capacity of a binder is not enough and what contains many aromatic series system extinction agents in order that an extinction agent may need to be increased or an absorbance may raise separately has the trouble that a dry etching rate is slow. Moreover, the thing containing the

functional group which raises alkali permeability like a carboxylic-acid radical to a bridge formation system has the problem of causing the swelling of the antireflection film and causing aggravation of a resist pattern configuration, when development by the alkaline water solution is performed.

[0006] Therefore, an optical absorbance is large, the resist pattern which resolving power and a thickness dependency were good and was excellent is obtained, and the purpose of this invention is to offer the constituent for antireflection film ingredients which has a big dry etching rate. Another purpose of this invention is to offer the resist pattern formation approach that the resist pattern which has a big dry etching rate and the optical absorbance was excellent in, and resolving power and a thickness dependency were good and was excellent is obtained.

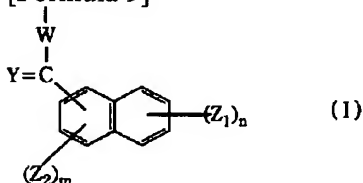
[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, the purpose of this invention is attained by the following configuration.

(1) The constituent for antireflection film ingredients characterized by including the high molecular compound which has the structure shown by the following general formula (I) or the general formula (II) in a side chain.

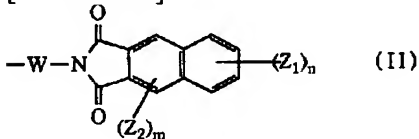
[0008]

[Formula 9]



[0009]

[Formula 10]

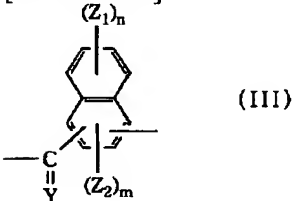


[0010] In a formula (I) or (II), W expresses the connection radical to a macromolecule principal chain, Y expresses an oxygen atom, a sulfur atom, or =N-V, and it is Z1 and Z2. It may be the same, or you may differ, an electron releasing group is expressed, and, in m, 0-2n express the integer of 0-3. the case where m and n are 2-3 -- Z1 and Z2 You may differ, even if respectively the same. V is -OH and -NH2. Or the ring radical of the carbon numbers 5-14 which may have the straight chain of carbon numbers 1-20, branching, the alkyl group (these may have the substituent) as which annular any are sufficient, and the substituent, a hetero ring radical, or the alkoxy group of carbon numbers 1-20 is expressed.

(2) The constituent for antireflection film ingredients characterized by including the high molecular compound which has the structure shown by the following general formula (III) or the general formula (IV) in a principal chain or a side chain as a part of repeat unit.

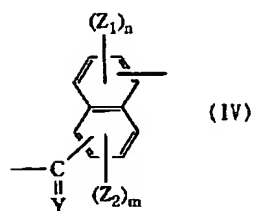
[0011]

[Formula 11]



[0012]

[Formula 12]

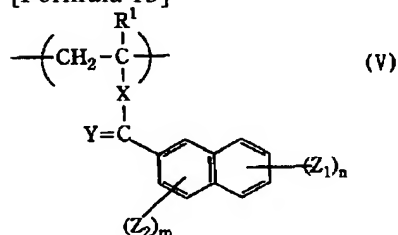


[0013] In a formula (III) or (IV), Y expresses an oxygen atom, a sulfur atom, or =N-V, and it is Z1 and Z2. It may be the same, or you may differ, an electron releasing group is expressed, and, in m, 0-2n express the integer of 0-3. the case where m and n are 2-3 -- Z1 and Z2 You may differ, even if respectively the same. V is -OH and -NH2. Or the ring radical of the carbon numbers 5-14 which may have the straight chain of carbon numbers 1-20, branching, the alkyl group (these may have the substituent) as which annular any are sufficient, and the substituent, a hetero ring radical, or the alkoxy group of carbon numbers 1-20 is expressed.

[0014] (3) The constituent for antireflection film ingredients characterized by including the high molecular compound which has the repeat unit of the structure shown by the general formula (V) or the general formula (VI).

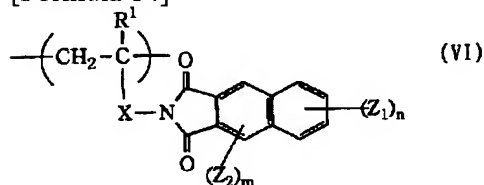
[0015]

[Formula 13]



[0016]

[Formula 14]



[0017] It sets to a formula (V) or (VI), and is R1. A hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, and a cyano group are expressed. X expresses a divalent connection radical. Y, Z1, Z2, m, and n are synonymous with a thing according to claim 1. the case where m and n are 2-3 -- Z1 and Z2 You may differ, even if respectively the same.

(4) said general formula (V) or general formula (VI) -- setting -- Z1 and Z2 Each-OH, -OR4, and -NR five R6 Or -SR4 from -- constituent for antireflection film ingredients given in the above (3) characterized by being the selected radical. (Here, as for R4, a carbon number expresses the hydrocarbon groups from 1 to 20.) R5 and R6 -- each -- you may differ, even if the same, and a hydrogen atom and a carbon number express the hydrocarbon groups from 1 to 20. [moreover,]

[0018] (5) The constituent for antireflection film ingredients characterized by containing following (a) and (b).

(a) The high molecular compound which has the structure shown in the above (1) by the general formula (I) or general formula (II) of a publication.

(b) The melamine permuted by at least one substituent chosen from the methylol radical, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group, guanamine, glycoluryl, or an urea compound.

[0019] In a general formula (I) or a general formula (II) W (6) Single bond, The alkylene group which may have the substituent, the arylene radical which may have the substituent, It is a connection radical containing the radical chosen from the aralkylene group which may have the substituent (each W may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way.). Z1 and Z2 -OH, -OR4, -SR4, and -NR five R6

from -- constituent for reflective **** ingredients given in the above (5) characterized by being the selected radical. (When m and n are 2-3, even if Z1 and Z2 are the same respectively, they may differ.) R4 a carbon number -- the hydrocarbon group of 1-20 -- expressing -- R5 and R6 each -- you may differ, even if the same, and a hydrogen atom and a carbon number express the hydrocarbon group of 1-20.

[0020] (7) The constituent for antireflection film ingredients characterized by containing following (a) and (c).

(a) The high molecular compound which has the structure shown in the above (1) by the general formula (I) or general formula (II) of a publication.

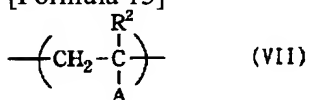
(c) the radical chosen from the methylol radical, the alkoxy methyl group, or the acyloxy methyl group -- the phenol permuted two or more, a naphthol, or a hydroxy anthracene compound.

[0021] In a general formula (I) or a general formula (II) W (8) Single bond, The alkylene group which may have the substituent, the arylene radical which may have the substituent, It is a connection radical containing the radical chosen from the aralkylene group which may have the substituent (each W may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way.). Z1 and Z2 -OH, -OR4, -SR4, and -NR five R6 from -- constituent for reflective **** ingredients given in the above (7) characterized by being the selected radical. (When m and n are 2-3, even if Z1 and Z2 are the same respectively, they may differ.) R4 a carbon number -- the hydrocarbon group of 1-20 -- expressing -- R5 and R6 each -- you may differ, even if the same, and a hydrogen atom and a carbon number express the hydrocarbon group of 1-20.

(9) The constituent for antireflection film ingredients given in the above (1) characterized by containing the repeat structural unit shown by the following general formula (VII) in the high molecular compound which has the structure shown by said general formula (I) or general formula (II) 2 % of the weight to 50% of the weight.

[0022]

[Formula 15]



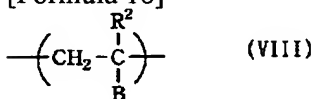
[0023] The inside of a formula, and R2 Expressing a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, and a cyano group, A is at the end. - It is CH2. An OH radical and -CH2 OR4 A radical or -CH2 OCOCH3 The organic functional group which has a radical is expressed. R4 A carbon number expresses the hydrocarbon groups from 1 to 20.

(10) Set to a general formula (VII) and A is -CONHCH2 OH, -CONHCH2 OCH3, -C6 H4 CH2 OH, and -C6 H4 CH2 OCH3. Or -CONHC(CH3)2 CHCOCH3 Constituent for antireflection film ingredients given in the above (9) characterized by being the radical obtained at the reaction with formalin.

(11) The constituent for antireflection film ingredients given in the above (1) characterized by containing the repeat structural unit shown by the following general formula (VIII) in the high molecular compound which has the structure shown by said general formula (I) or general formula (II) 2 % of the weight to 30% of the weight.

[0024]

[Formula 16]



[0025] The inside of a formula, and R2 R2 [given in the above-mentioned above (9)] It is synonymous and B expresses with an end the organic functional group which has an epoxy group.

(12) The above (1) The resist pattern formation approach characterized by using the constituent for antireflection-film ingredients of any one publication of - (11).

[0026]

[Embodiment of the Invention] It is more desirable to locate at least in the beta of a naphthalene ring the -C (=Y)-radical connected with a naphthalene ring from a viewpoint of matching with the wavelength (248nm) of a KrF excimer laser in a general formula (I), (III), and (IV).

[0027] As a connection radical shown by W and X, they are single bond, the alkylene group which may have the substituent, the arylene radical which may have the substituent, and a connection radical (each of W and X may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way.) containing the radical

chosen from the aralkylene group which may have the substituent.

[0028] As an alkylene group which may have the substituent a substituent (desirable -- the alkyl group of carbon numbers 1-10, -OH, and -OR4 --) - the straight chain alkylene chain (on the way -- alike -CO2-) of the carbon numbers 1-20 which may have SR4, -NR five R6, and a halogen radical - you may have CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - the branching alkylene chain of the carbon numbers 1-20 which may have the substituent -- on the way -- the alkylene chain of the carbon numbers 1-20 which may be alike and may have annular alkylene structure etc. is mentioned.

[0029] As an arylene radical which may have the substituent a substituent (desirable -- the alkyl group of carbon numbers 1-10, -OH, and -OR4 --) - The arylene radical (you may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way) of the carbon numbers 6-14 which may have SR4, -NR five R6, and a halogen radical etc. is mentioned.

[0030] As an aralkylene group which may have the substituent a substituent (desirable -- the alkyl group of carbon numbers 1-10, -OH, and -OR4 --) - The aralkylene group (you may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way) of the carbon numbers 7-15 which may have SR4, -NR five R6, and a halogen radical etc. is mentioned.

[0031] As a connection radical shown by W and X, single bond, -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, -SO2-, and a substituent (desirable -- the alkyl group of carbon numbers 1-10 --) - the straight chain alkylene chain (on the way -- alike -CO2-) of the carbon numbers 1-20 which may have OH, -OR4, -SR4, -NR five R6, and a halogen radical - you may have CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - the branching alkylene chain of the carbon numbers 1-20 which may have the substituent -- on the way -- the alkylene chain of the carbon numbers 1-20 which may be alike and may have annular alkylene structure is mentioned as a more desirable thing. It is R4 here. The alkyl group of carbon numbers 1-20 is expressed, and it is R5 and R6. A hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20 is expressed.

[0032] Z1 and Z2 An electron releasing group is expressed respectively. An electron releasing group is Hammett's substituent constant σ map. Things are shown although a negative value is shown. Z1 and Z2 They are -OH, -OR4, -SR4, and -NR five R6 respectively. It is desirable. It is R4 here. The alkyl group of carbon numbers 1-20 is expressed, and it is R5 and R6. A hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20 is expressed.

[0033] R4, R5, and R6 If it carries out, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a cyclohexyl radical, n-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, n-nonyl radical, n-decyl group, n-lauryl radical, and n-stearyl radical are desirable. In the semantics in which a dry etching rate is not reduced, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, Especially hydrocarbon-group [of the non-annular carbon numbers 1-6 such as i-propyl group n-butyl, i-butyl t-butyl, n-pentyl radical, and n-hexyl group,], 2-hydroxyethyl radical, allyl group, 2, 3-dichloro propyl group, 2, and 3-dibromopropyl radical is desirable.

[0034] Y expresses an oxygen atom, a sulfur atom, or =N-V. V expresses the ring radical of the carbon numbers 5-14 which may have the straight chain of carbon numbers 1-20 which may have hydroxyl, an amino group, or a substituent, branching, the annular alkyl group, and the substituent, a hetero ring radical, or the alkoxy group of carbon numbers 1-20 here.

[0035] Here, as the straight chain of carbon numbers 1-20 which may have the substituent, branching, and an annular alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a cyclohexyl radical, n-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, n-nonyl radical, n decyl group, n-lauryl radical, n-stearyl radical, etc. are mentioned.

[0036] As the ring radical or hetero ring radical of the carbon numbers 5-14 which may have the substituent, a pyrrole radical, a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, a phenanthrene radical, an anthracene radical, etc. are mentioned.

[0037] As an alkoxy group of carbon numbers 1-20, a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, an i-butoxy radical, a t-butoxy radical, n-pentoxo radical, a methoxycarbonyl methyloxy radical, an ethoxycarbonyl methyloxy radical, etc. are mentioned.

[0038] Especially as Y, an oxygen atom or a sulfur atom is desirable.

[0039] It is possible to the high molecular compound of this invention to copolymerize the monomer of non-cross-linking in addition to the repeat unit which has the structure shown by the above-mentioned general formula (I) or the general formula (II), and, thereby, fine tuning of a dry etching rate, a reflection factor, etc. is made to it. The following are mentioned as such a copolymerization monomer. For example, it is the compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from acrylic ester, acrylamides, methacrylic ester, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester, styrene, and

crotonic-acid ester. Specifically For example, acrylic ester, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) acrylate for example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, and acrylic-acid propyl -- Acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, Acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid octyl, acrylic-acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2, 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, trimethylol propane monoacrylate, Pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, Aryl acrylate (for example, phenyl acrylate, hydroxyphenyl acrylate, etc.), such as furfuryl acrylate and tetrahydrofurfuryl acrylate;

[0040] Methacrylic ester, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) methacrylate for example, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and propyl methacrylate -- Isopropyl methacrylate, t-butyl methacrylate, amyl methacrylate, Hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2 and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylol propane mono-methacrylate, Pentaerythritol mono-methacrylate, furfuryl methacrylate, Aryl methacrylate, such as tetrahydrofurfuryl methacrylate for example, phenyl methacrylate and hydroxyphenyl methacrylate -- Cresyl methacrylate, naphthyl methacrylate, etc.;

acrylamides, for example, acrylamide, N-alkyl acrylamide (as an alkyl group), there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, t-butyl, a heptyl radical, an octyl radical, a cyclohexyl radical, benzyl, a hydroxyethyl radical, benzyl, etc. N-aryl acrylamide (as an aryl group) for example, there are a phenyl group, a tolyl group, a nitrophenyl group, a naphthyl group, a cyanophenyl radical, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc. N and N-dialkyl acrylamide (as an alkyl group, there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, butyl, an isobutyl radical, an ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, etc.) N and N-aryl acrylamide (as an aryl group, there is a phenyl group etc., for example.) N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide etc.;

methacrylamide, for example, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as an alkyl group) there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, t-butyl, an ethylhexyl radical, a hydroxyethyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N-aryl methacrylamide (as an aryl group) there are a phenyl group, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc. N and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. as an alkyl group.) N and N-diaryl methacrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.) N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, N-methyl-N-phenyl methacrylamide, N-ethyl-N-phenyl methacrylamide etc.;

An allyl compound For example, allyl ester, allyloxy ethanol (for example, an acetic-acid allyl compound, allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearin acid allyl compound, allyl benzoate, an acetoacetic-acid allyl compound, a lactic-acid allyl compound, etc.), etc.;

[0041] vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --), for example, alkyl vinyl ether Octyl vinyl ether, DESHIRU vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxyethyl vinyl ether, KURORU vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, Dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, Butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc., the vinyl aryl ether (for example, vinyl phenyl ether and the vinyl tolyl ether --) Vinyl KURORU phenyl ether, vinyl -2, 4-dichloro phenyl ether, The vinyl naphthyl ether, the vinyl anthranil ether, etc.;

Vinyl ester For example, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, vinyl trimethyl acetate, Vinyl diethyl acetate, vinyl BARETO, vinyl caproate, Vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, Vinyl butoxy acetate, vinyl phenyl acetate, vinyl acetoacetate, Vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, vinyl cyclohexyl carboxylate, benzoic-acid vinyl, salicylic acid vinyl, Krol benzoic-acid vinyl, tetra-KURORU benzoic-acid vinyl, naphthoic-acid vinyl, etc.;

[0042] styrene, for example, styrene, and alkyl styrene (for example, methyl styrene --) Dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, diethyl styrene, Isopropyl styrene, butyl styrene, hexyl styrene, cyclohexyl styrene, DESHIRU styrene, benzyl styrene, KURORU methyl styrene, trifluormethyl styrene, Alkoxy styrene, such as ethoxy methyl styrene and acetoxy methyl styrene for example, methoxy styrene and 4-methoxy-3-methyl styrene -- halogen styrene (for example, KURORU styrene --), such as dimethoxy styrene Dichloro styrene, TORIKURORU styrene, tetra-KURORU styrene, pen TAKURORU styrene, bromine styrene and a jib -- ROM styrene, iodine styrene, and Fluor styrene -- Tori Fluor styrene, 2-bromine-4-trifluormethyl styrene, Hydroxystyrene, such as 4-Fluor-3-trifluormethyl styrene for example, 4-hydroxystyrene, 3-hydroxystyrene, and 2-hydroxystyrene -- 4-hydroxy-3-methyl styrene, 4-hydroxy - 3, 5-dimethyl styrene, 4-hydroxy-3-methoxy styrene, 4-hydroxy-3-(2-hydroxybenzyl) styrene, etc., Carboxy

styrene; Crotonic-acid ester, for example, crotonic-acid alkyl ; Itaconic-acid dialkyls (For example, crotonic-acid butyl, crotonic-acid hexyl, glycerol mono-crotonate, etc.) ; The dialkyl ester of a maleic acid or boletic acid (For example, dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc.) Or monoalkyl ester; (For example, dimethyl MARERETO, dibutylfumarate, etc.) There are an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc. In addition, what is necessary is just the addition polymerization nature unsaturated compound which is used in said this invention and in which a repeat structural unit and copolymerization are possible.

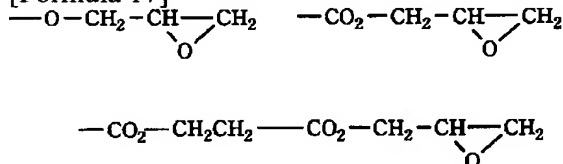
[0043] The monomer which contains a hydroxyl group especially in the semantics which has the heat cross-linking of a high molecular compound raised, for example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, ethylene glycol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, propylene glycol monochrome (meta) acrylate, polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate or the acrylamide (meta) monomer corresponding to each above, vinyl alcohol, hydroxystyrene, and hydroxy methyl styrene are desirable. Moreover, the alkyl (meta) acrylate monomer which has the alkyl chain of carbon numbers 1-10 in the semantics which can keep the solvent solubility of a polymer good, without reducing a dry etching rate is also desirable.

[0044] The high molecular compound in the constituent for antireflection film ingredients of this invention may have the cross-linking radical in the macromolecule chain. For example, what copolymerized the repeat structural unit which has the above-mentioned general formula (VII) or (VIII) the cross-linking radical shown is mentioned.

[0045] a general formula (VII) -- or (VIII) -- setting -- R2 a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, and a cyano group -- expressing -- A -- an end -CH2 An OH radical, -CH2 OR4, or -CH2 OCOCH3 The organic functional group which has a radical is expressed. R4 A carbon number expresses the hydrocarbon groups from 1 to 20. Preferably, A is -CONHCH2 OH, -CONHCH2 OCH3, -C6 H4 CH2 OH, and -C6 H4 CH2 OCH3 and -CONHC(CH3)2 CHCOCH3. They are formalin and the radical made to react. B expresses with an end the organic functional group which has an epoxy group. Preferably, it is the radical shown below.

[0046]

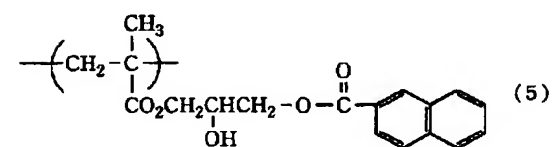
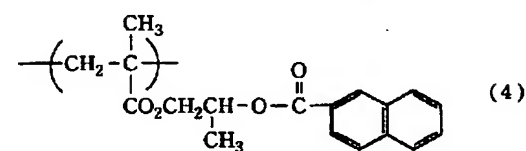
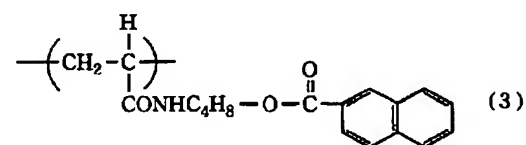
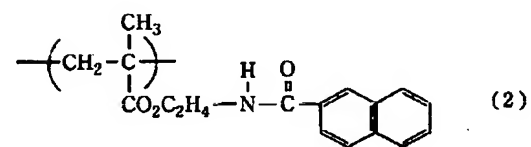
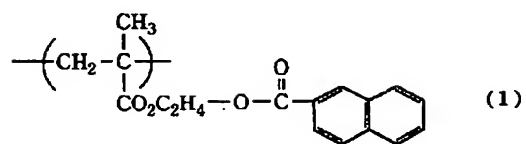
[Formula 17]



[0047] As a content of the repeat structural unit which has the structure shown by the general formula (I) or general formula (II) in the high molecular compound in this invention, it is 50 - 95 % of the weight still more preferably 30 to 97% of the weight preferably ten to 99% of the weight. As a content of the repeat structural unit which has the above-mentioned general formula (VII) or (VIII) the cross-linking radical shown in the high molecular compound in this invention, 2 - 50 % of the weight is desirable to all repeat units, and it is 5 - 30 % of the weight more preferably. As a content of other repeat units other than the repeat structural unit which has the repeat structural unit shown by the above-mentioned general formula (I) or the general formula (II) in the high molecular compound in this invention and a general formula (VII), or (VIII) the cross-linking radical shown, 0 - 80 % of the weight is desirable to all repeat units, and it is 20 - 70 % of the weight more preferably. Although the example of the high molecular compound in this invention is shown below, the contents of this invention are not limited to these.

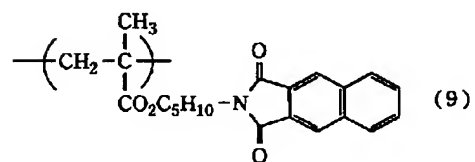
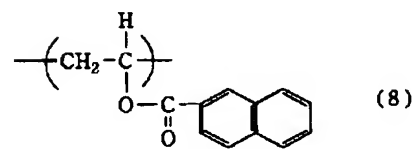
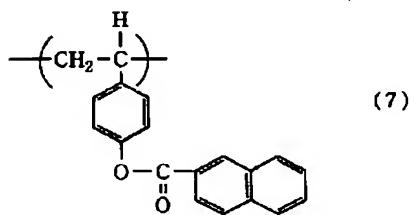
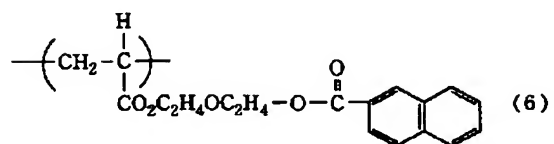
[0048]

[Formula 18]



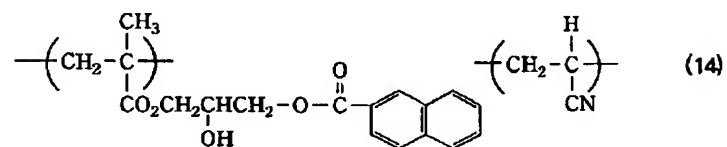
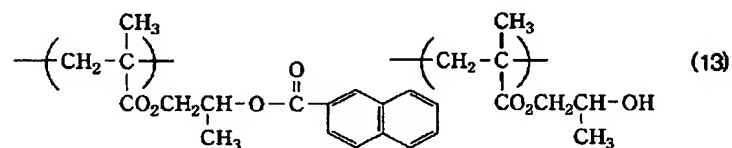
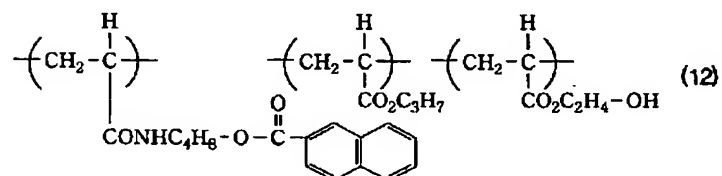
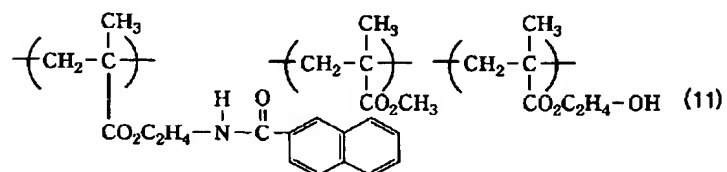
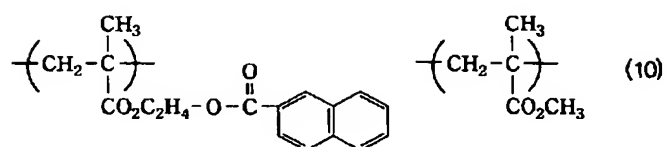
[0049]

[Formula 19]



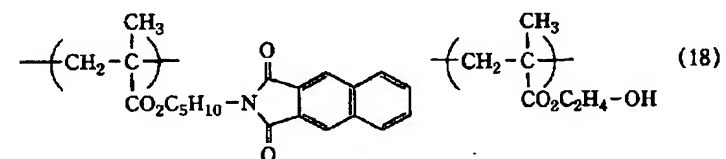
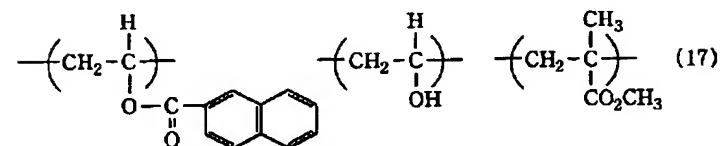
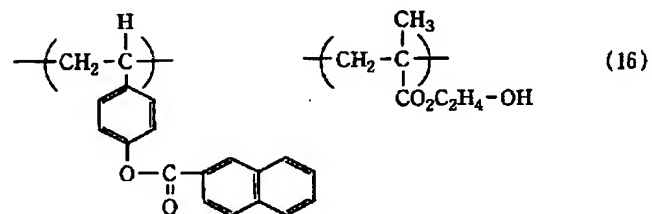
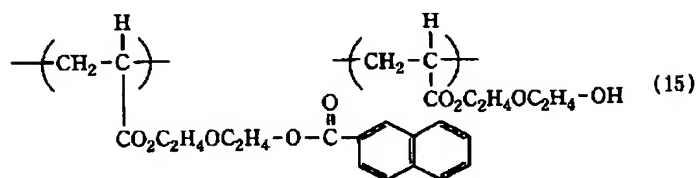
[0050]

[Formula 20]



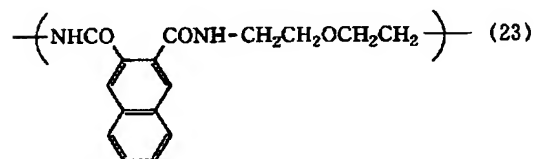
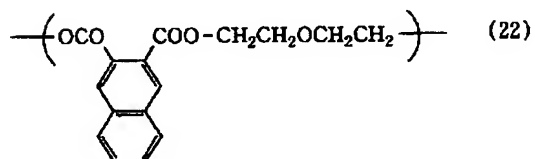
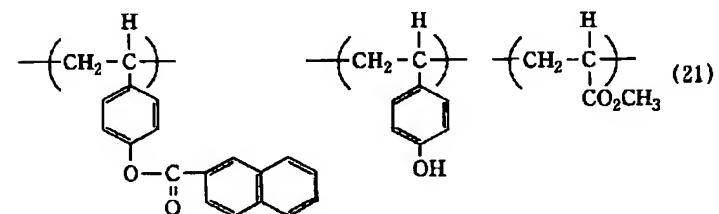
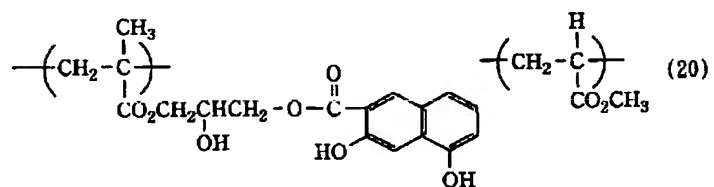
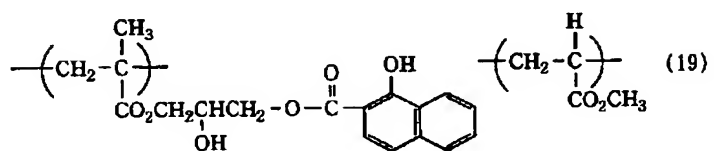
[0051]

[Formula 21]



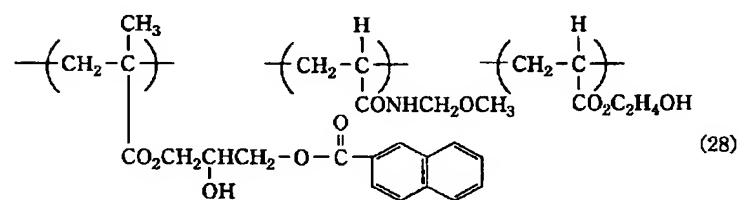
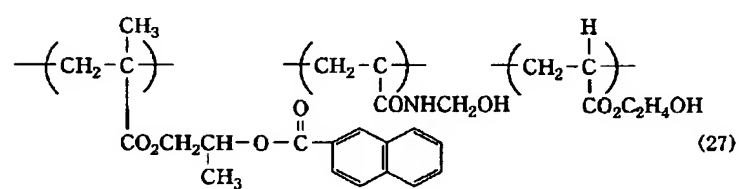
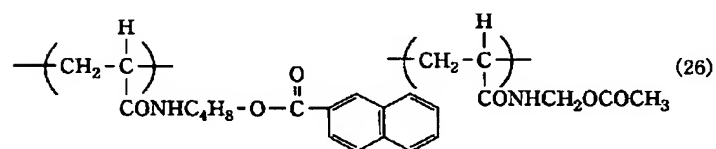
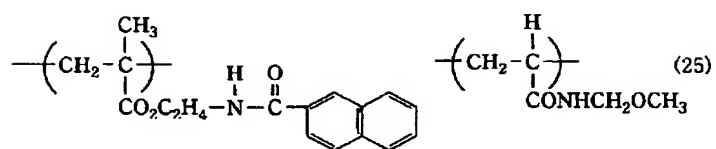
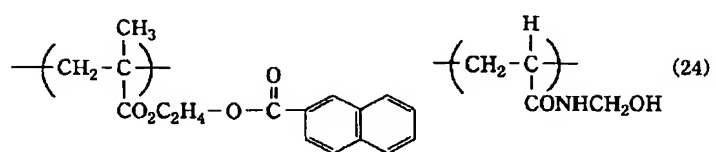
[0052]

[Formula 22]



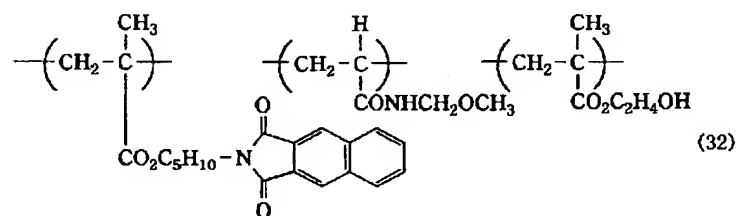
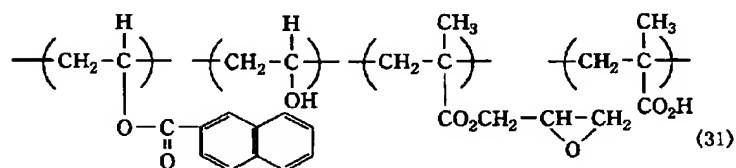
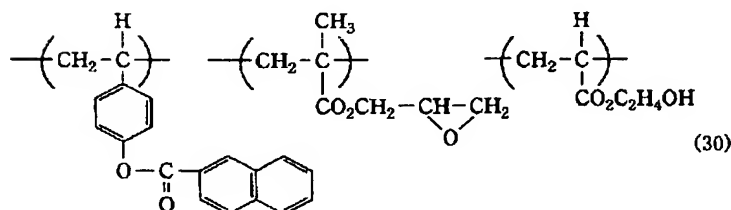
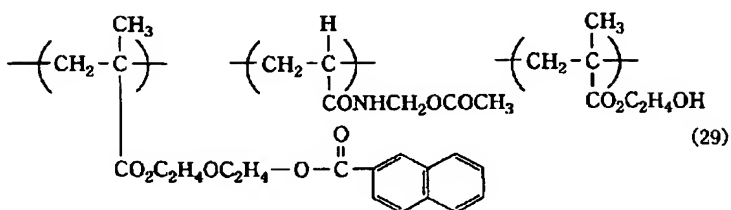
[0053]

[Formula 23]



[0054]

[Formula 24]



[0055] The high molecular compound which forms the antireflection film of this invention is compoundable by approaches, such as a radical polymerization, anionic polymerization, and cationic polymerization.

Various approaches, such as solution polymerization, suspension *****, an emulsion polymerization, and a bulk polymerization, are possible for the gestalt.

[0056] although the molecular weight of the high molecular compound which forms the antireflection film of this invention changes with the spreading solvent to be used, the solution viscosity demanded, the film configuration demanded -- as a weighted mean -- 1000-1 million -- desirable -- 2000-300000 -- it is 3000-200000 still more preferably. In this invention, as a content in the constituent for antireflection film ingredients of the above-mentioned high molecular compound, 30 - 100 % of the weight is desirable, and is 50 - 90 % of the weight more preferably.

[0057] It is desirable to make the constituent for antireflection-film ingredients of this invention carry out heat bridge formation by spreading afterbaking in the semantics which prevents interface mixing (INTAMIKISHINGU) with the photoresist to finish. That is, it is desirable to contain (b) or (c) further as a heat cross linking agent in the constituent for antireflection film ingredients of this invention.

[0058] The melamine compound permuted by at least one substituent chosen from the methylol radical contained as a (b) component with the (a) component in the constituent for antireflection-film ingredients of this invention, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group, a guanamine compound, a glycoluril compound, or an urea compound can stop INTAMIKISHINGU with the photoresist which constructs a bridge with heating and finishes the giant-molecule extinction agent of the (a) component. In the case of a melamine, in the case of 2-6 pieces, glycoluril, guanamine, and an urea compound, the content of a kind of radical is 2-4 pieces at least among the methylol radical in these compounds, an alkoxy methyl group, and an acyloxy methyl group, but in the case of a melamine, in the case of 5-6 pieces, glycoluril, guanamine, and an urea compound, they are 3-4 pieces preferably.

[0059] . obtained when each of these methylol radical content compounds makes a melamine, glycoluril,

guanamine, or urea react with formalin under existence of basic catalysts, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, ammonia, and tetra-alkylammonium hydroxide, and an alkoxy methyl group content compound are obtained by heating a methylol radical content compound in alcohol under existence of acid catalysts, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and methansulfonic acid. An acyloxy methyl group content compound is obtained by carrying out mixed stirring of the methylol radical content compound with the bottom acyl chloride of basic catalyst existence.

[0060] Hereafter, the example of a compound of having these above-mentioned substituents is given. The compound in which 1-5 of the methylol radical of the compound which 1-5 of the methylol radical of for example, a hexa methylol melamine, a hexamethoxy methyl melamine, and a hexa methylol melamine methoxymethyl-ized or its mixture, a hexamethoxy ethyl melamine, a hexa acyloxy methyl melamine, and a hexa methylol melamine carried out acyloxy methylation as a melamine compound, or its mixture is mentioned. The compound in which 1-3 methylol radicals of the compound which 1-3 methylol radicals, for example, tetra-methylol guanamine, tetramethoxy methyl guanamine, and tetra-methylol guanamine, methoxymethyl-ized or its mixture, tetramethoxy ethyl guanamine, tetra-acyloxy methyl guanamine, and tetra-methylol guanamine carried out acyloxy methylation as a guanamine compound, or its mixture is mentioned.

[0061] As a glycoluril compound, the compound which 1-3 of the methylol radical of tetra-methylol glycoluril, tetramethoxy methyl glycoluril, and tetra-methylol glycoluril methoxymethyl-ized, for example or its mixture, the compound in which 1-3 of the methylol radical of tetra-methylol glycoluril carried out acyloxy methylation, or its mixture is mentioned.

[0062] As an urea compound, the compound which 1-3 methylol radicals, tetra-methylol urea, tetramethoxy methyl urea, and tetra-methylol urea, methoxymethyl-ized, for example or its mixture, tetramethoxy ethyl urea, etc. are mentioned.

[0063] The content of the (b) component in the constituent for antireflection film ingredients of this invention is 5 - 30 % of the weight preferably two to 50% of the weight to total solids.

[0064] In the constituent for antireflection film ingredients of this invention next, with the (a) component (c) The phenolic compound permuted by at least one radical chosen from the methylol radical contained as a component, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group, Like the case of the (b) component, a naphthol compound or a hydroxy anthracene compound raises the absorbance of an antireflection film constituent further while controlling INTAMIKISHINGU of the (a) component and a finishing photoresist according to heat bridge formation.

[0065] (c) Even if there are few methylol radicals contained in a component, acyloxy methyl groups, or alkoxy methyl groups per molecule, it is required for two pieces, and its compound with which all of the 2nd place of a phenol nature OH radical and the 4th place were permuted from a viewpoint of heat cross-linking and preservation stability is desirable. Moreover, the 2nd place of an OH radical of a non-permuted thing is [the naphthol compound and hydroxy anthracene compound used as a frame] desirable. Even if the 3rd place of the phenolic compound used as a frame or the 5th place has not permuted, it may have the substituent. You may have the substituent, even if except has not permuted at least 2 of an OH radical in the naphthol compound used as a frame.

[0066] These methylol radical content compounds use for a raw material the phenol nature OH radical content compound the 2nd place of a phenol nature OH radical or the 4th place of whose is a hydrogen atom, and are obtained by making this react with formalin under existence of basic catalysts, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, ammonia, and tetra-alkylammonium hydroxide. Moreover, an alkoxy methyl group content compound is obtained by heating the above-mentioned methylol radical content compound in alcohol under existence of acid catalysts, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and methansulfonic acid. An acyloxy methyl group content compound is obtained by making the above-mentioned methylol radical content compound react with the bottom acyl chloride of basic catalyst existence.

[0067] As a frame compound, the 2nd place of a phenol nature OH radical or the 4th place is used for bisphenols, such as a non-permuted phenolic compound, a naphthol, a hydroxy anthracene compound, for example, a phenol, o- m-, p-cresol, 2, 3-xyleneol, 2, 5-xyleneol, 3, 4-xyleneol 3,5-xyleneol and bisphenol A] 4, and 4'-bis-hydroxy biphenyl, TrisP-PA (Honshu Chemical Industry Co., Ltd. product), naphthol, dihydroxy naphthalene, 2, and 7-dihydroxy anthracene etc.

[0068] As an example of a component, for example (c) A TORIMECHI roll phenol, the Tori (methoxymethyl) phenol, The compound which 1-2 methylol radicals of a TORIMECHI roll phenol methoxymethyl-ized, TORIMECHI roll-3-cresol, Tori (methoxymethyl)-3-cresol, The compound which 1-2

methylol radicals of TORIMECHI roll-3-cresol methoxymethyl-ized, Dimethylol cresol, such as 2 and 6-dimethylol-4-cresol, Tetra-methylol bisphenol - A, tetramethoxy methyl bisphenol - A, The compound which 1-3 methylol radicals of tetra-methylol bisphenol-A methoxymethyl-ized, the tetra-methylol -4 and 4' -- a - bis-hydroxy biphenyl, the tetramethoxy methyl -4, and 4' -- a - bis-hydroxy biphenyl -- There are a compound, bis-hydroxymethyl naphthalene diol, etc. which 1-5 methylol radicals of the hexa methylol object of TrisP-PA, the hexamethoxy methyl object of TrisP-PA, and the hexa methylol object of TrisP-PA methoxymethyl-ized. As a hydroxy anthracene compound, 1, 6-dihydroxy methyl -2, 7-dihydroxy anthracene, etc. are mentioned, for example. As an acyloxy methyl group content compound, a part or the compound which all carried out acyloxy methylation is mentioned, for example in the methylol radical of the above-mentioned methylol radical content compound.

[0069] These desirable compounds are phenolic compounds by which a TORIMECHI roll phenol, bis-hydroxymethyl-p-cresol, tetra-methylol bisphenol A, the hexa methylol of TrisP-PA (Honshu Chemical Industry Co., Ltd. product), or those methylol radicals were permuted by both the alkoxy methyl group, and a methylol radical and an alkoxy methyl group. The content in the constituent of this invention of these (c) components is 5 - 30 % of the weight preferably two to 50% of the weight to solid content.

[0070] To the constituent for antireflection film ingredients of this invention, it is possible to add the further extinction agent, an adhesion assistant, and a surfactant if needed.

[0071] As further extinction agent, for example, "the technique and commercial scene" (CMC publication) of industrial use coloring matter, the extinction agent of marketing given in a color handbook (edited by Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan) -- for example C. I.Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93,102,114 and 124, C.I.Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, and 57, 72 and 73, and C.I.Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88,117,137,143,199 and 210, C.I.Disperse Violet 43 and C.I.Disperse Blue 96 and C.I.Fluorescent Brightening Agent 112,135 and 163, and C.I.Solvent Orange 2 and 45, C.I.Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 and 49, C.I.Pigment Green 10, C.I.Pigment Brown The 2nd grade can be used suitably. An extinction agent is usually preferably blended at a rate below 30 weight sections below 50 weight sections to the constituent 100 weight section for antireflection film ingredients.

[0072] An adhesion assistant raises the adhesion of a substrate, or a resist and the constituent for antireflection-film ingredients, and is mainly added for the purpose for making it a resist not exfoliate especially in an etching process. As an example, trimethylchlorosilane, dimethyl vinyl chlorosilane, Chlorosilanes, such as methyl diphenyl chlorosilane and chloro methyl dimethyl chlorosilane Trimethylmethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, methyl dimethoxysilane, Alkoxysilane, such as a dimethyl vinyl ethoxy silane, diphenyldimethoxysilane, and phenyltriethoxysilane Hexamethyldisilazane, N, and N'-screw (trimethylsilyl) urea, Silazanes, such as dimethyl trimethyl silylamine and a trimethylsilyl imidazole Vinyl trichlorosilane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane, Silanes, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane and gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane Benzotriazol, benzimidazole, indazole, an imidazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercapto bends thiazole, Ureas, such as heterocycle-like compounds, such as 2-mercapto benzoxazole, urazole thiouracil, mercaptoimidazole, and mercaptopyrimidine, and 1 and 1-dimethylurea, 1, and 3-dimethylurea, or a thiourea compound can be mentioned.

[0073] These adhesion assistants are usually preferably blended at a rate of under 5 weight sections under 10 weight sections to the constituent 100 weight section for antireflection film ingredients.

[0074] A surfactant can be blended with the constituent for antireflection film ingredients of this invention in order to raise spreading nature, such as striae-SHON, further. As a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tris ARETO Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (new Akita formation Make), The megger fucks F171 and F173 (Dainippon Ink make), Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), Fluorochemical surfactants, such as the Asahi guard AG710, Sir chlorofluorocarbon S-382, and SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), an acrylic-acid system or

methacrylic-acid system (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry), etc. can be mentioned. A fluorochemical surfactant and a silicon system surfactant are especially desirable among these surfactants. The loadings of these surfactants are usually below 1 weight section preferably below 2 weight sections per solid content 100 weight section in the constituent of this invention.

[0075] You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

[0076] As a solvent in which the constituent for antireflection film ingredients of this invention is dissolved Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol propyl ether acetate, toluene, a xylene, A methyl ethyl ketone, cyclopentanone, a cyclohexanone, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, ethoxy ethyl acetate, Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid methyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, ethyl acetate, butyl acetate, ethyl lactate, methyl lactate, etc. can be used. These organic solvents are independent or are used in two or more sorts of combination. Furthermore, high boilers, such as N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and benzyl ethyl ether, can be mixed and used.

[0077] Propylene glycol methyl ether acetate, 3-ethoxy ethyl propionate, and methyl lactate are desirable in the viewpoint of safety in these solvents.

[0078] as the resist applied on the antireflection film in this invention -- a negative and a positive type, although all can be used The chemistry magnification mold resist which consists of a binder which has the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate, Or the chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which an alkali fusibility binder, a photo-oxide generating agent, and an acid decompose [low molecular weight compound], and raises the alkali dissolution rate of a resist, Or the chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which the binder and acid which have the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate decompose [low molecular weight compound], and raises the alkali dissolution rate of a resist is suitable. For example, FHi[by the Fuji hunt microelectronics company]-620BC and ARCH-2 are mentioned.

[0079] As a developer of the positive type photoresist constituent which used the constituent for antireflection-film ingredients of this invention A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n propylamine, diethylamine, and G n butylamine Tertiary amines, such as triethylamine and methyl diethylamine, dimethylethanolamine, The water solution of alkali, such as annular amines, such as quaternary ammonium salt, such as alcoholic amines, such as a TORIETA no amine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and a choline, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, surfactants, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and the Nonion system, can also be used for the water solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition.

[0080] the inside of these developers -- desirable -- quaternary ammonium salt -- they are tetramethylammonium hydroxide and a choline still more preferably.

[0081] The above-mentioned constituent for antireflection film ingredients, the constituent for antireflection film ingredients is stiffened, and an antireflection film is created. [on substrates (example: transparence substrates such as silicon / diacid-ized silicon leather ** a glass substrate, and an ITO substrate etc.) which are used for manufacture of a precision integrated circuit device] [after spreading by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine,] Here, as thickness of an antireflection film, 0.01-3.0 micrometers is desirable. Moreover, as conditions [BEKU / conditions / after spreading], it is for 1 - 120 minutes at 80-250 degrees C. Then, it can let spreading and an after that predetermined mask pass, a photoresist can be exposed, and a good resist can be obtained development, a rinse, and by drying. Exposure afterbaking (PEB:Post ExposureBake) can also be performed if needed.

[0082] Since the extinction section has the small content (weight fraction) of carbocyclic ring, such as a ring which the reflected light prevention effectiveness is high, and is contained in the extinction section since it has sufficient big absorbancy index, even if the constituent for antireflection film ingredients of this invention makes [many] the addition of the extinction section in order to raise an absorbance further, there

are few falls of a dry etching rate.

[0083]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is shown, this invention is not limited to these. Synthetic example 1 ((10) composition)

After adding monomer composition 2-hydroxyethyl methacrylate 130g and 2-chlorination naphthoyl 190.5g to acetone 600ml, triethylamine 101g was dropped. After making it react at 40 degrees C for 4 hours, 2l. of distilled water was added and the products which precipitated were collected by the decantation. The silica gel column chromatography refined the product. 75% of yield.

After dissolving 10g and methyl methacrylate 10g for the polymer composition above-mentioned monomer in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 34000 in standard polystyrene conversion.

[0084] The synthetic example 2 ((13) composition)

After adding monomer composition 2-hydroxypropyl methacrylate 144g and 2-chlorination naphthoyl 190.5g to acetone 600ml, triethylamine 101g was dropped. After making it react at 40 degrees C for 4 hours, 2l. of distilled water was added and the products which precipitated were collected by the decantation. The silica gel column chromatography refined the product. 80% of yield.

After dissolving 12g and 2-hydroxypropyl methacrylate 10g for the polymer composition above-mentioned monomer in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 25000 in standard polystyrene conversion.

[0085] Synthetic example 3 ((14) composition)

After adding monomer composition glycidyl methacrylate 142g and 172g of 2-naphthoic acids, and methoxy hydroquinone 0.5g to acetone 600ml, triethylamine 101g was dropped. After making it react at 70 degrees C for 4 hours, 2l. of distilled water was added and the products which precipitated were collected by the decantation. The silica gel column chromatography refined the product. 80% of yield.

After dissolving 12g and acrylonitrile 8g for the polymer composition above-mentioned monomer in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 19000 in standard polystyrene conversion.

[0086] Synthetic example 4 ((15) composition)

After adding monomer composition diethylene-glycol acrylate 160g and 2-chlorination naphthoyl 190.5g to acetone 600ml, triethylamine 101g was dropped. After making it react at 40 degrees C for 4 hours, 2l. of distilled water was added and the products which precipitated were collected by the decantation. The silica gel column chromatography refined the product. 80% of yield.

After dissolving 12g and diethylene-glycol acrylate 10g for the polymer composition above-mentioned monomer in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 52000 in standard polystyrene conversion.

[0087] Synthetic example 5 ((18) composition)

5-amino pentanol 103g and dioxane 400g were added to the monomer composition 2 and 198g of 3-naphthalene dicarboxylic acid anhydrides, and it was made to react to them at 80 degrees C for 4 hours. chlorination [after melting 200g of acquired imide objects to DMF500g] methacryloyl -- 74 was added and triethylamine 72g was dropped there. After making it react at 40 degrees C for 4 hours, 2l. of distilled water was added and the products which deposited were collected by filtration. The product was recrystallized in ethyl acetate/hexane. 72% of yield.

After dissolving 12g and 2-hydroxyethyl methacrylate 10g for the polymer composition above-mentioned monomer in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction

mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 41000 in standard polystyrene conversion.

[0088] Synthetic example 6 ((27) composition)

After dissolving methacrylic monomer 18g, N-methylol acrylamide 2.5g obtained by monomer composition of the above-mentioned synthetic example 2, and acrylic-acid-2-hydroxyethyl 16g in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. The reactants which added V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg 3 times every 2 hours as a polymerization initiator were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, it was at standard polystyrene conversion and weight average molecular weight was 18000.

[0089] Synthetic example 7 ((22) composition)

2 and 3-naphthalene dicarboxylic acid dimethyl 24.4g was added to diethylene-glycol 21.2g, and 0.02g of calcium acetate and an antimony trioxide were added to this as a catalyst. Nitrogen gas was heated with delivery and the temperature up was carried out to 200 degrees C. Temperature was further raised under reduced pressure, the superfluous diethylene glycol was distilled off, and the target polymer was obtained.

[0090] Synthetic 9-hydroxymethyl anthracene 208g and triethylamine 101g and hydroquinone 1g of the example 1 of a comparison were dissolved in 1l. of DMF. As reaction mixture solution temperature did not exceed 30 degrees C there, it trickled chlorination acryloyl 90g into it over 2 hours. 2l. of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by filtration. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. 75% of yield. After dissolving acrylic monomer 7g and obtained methyl acrylate 12g in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. V-65 (Wako Pure Chem product) 50mg was added 3 times every 2 hours as a polymerization initiator. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 4000 in standard polystyrene conversion.

[0091] After making propionic-acid ethoxyethyl dissolve KISAMETOKISHI methyl melamine 2g in giant-molecule extinction agent 18g obtained in examples 1-6 and the examples 1-6 of example of comparison 1 composition and considering as a solution 10%, it filtered using the microfilter made from Teflon of 0.10 micrometers of apertures, and the antireflection film solution was prepared. This was applied on the silicon wafer using the spinner. 170 degrees C was heated for 3 minutes on the vacuum adhesion type hot plate, and the antireflection film was formed. The antireflection film solution was prepared also from the polymer similarly obtained by composition of the example 1 of a comparison.

[0092] Instead of the hexamethoxy methyl melamine of seven to example 12 examples 1-6, the antireflection film solution of examples 7-12 was respectively obtained like examples 1-6 using 2.0g (Honshu Chemical Industry Co., Ltd. product) of hexa methylol objects of TrisP-PA.

Hexamethoxy methyl melamine 3g was added to polymer 5g obtained in the example 7 of example 13 composition, these were dissolved in ethyl lactate, and the antireflection film solution of an example 13 was respectively obtained like examples 1-6 as a solution 10%.

[0093] After filtering the antireflection film solution of examples 1-13 and the example 1 of a comparison using the microfilter made from Teflon of 0.10 micrometers of apertures, it applied this on the silicon wafer using the spinner. 170 degrees C was heated for 3 minutes on the vacuum adhesion type hot plate, and the antireflection film was formed. All the thickness of the above-mentioned antireflection film was arranged with 0.17 micrometers. Subsequently, it was immersed in the spreading solvent, for example, gamma-butyrolactone, which uses these antireflection film for a resist, and propionic-acid ethoxyethyl, and checked that it was insoluble to the solvent.

[0094] After having exposed using the contraction projection aligner (NSR[by NIKON CORP.]-2005i9C) after applying ARCH-2 (FUJIIHANTO Electronics Technology product) as a positive type photoresist for KrF excimer lasers on the obtained antireflection film (0.85 micrometers of thickness), and processing for 60 seconds at 110 degrees C as exposure afterbaking the back, in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide water solution, negatives were developed for 1 minute and it dried for 30 seconds. Thus, the resist pattern on the obtained silicon wafer was observed with the scanning electron microscope, and marginal resolution and a thickness dependency were investigated. Moreover, the film absorbance of 248nm and the dry cleaning dirty rate were also evaluated. here -- the film absorbance of 248nm -- a quartz plate top -- the constituent for antireflection film ingredients -- spreading and stoving -- carrying out -- the film -- forming -

- it -- Shimadzu Make -- it measured by spectrophotometer UV-240. Marginal resolution means the marginal resolution in the light exposure reproducing a 0.50-micrometer mask pattern in 0.85 micrometers of thickness. The ratio of the sensibility in 0.85 micrometers of resist thickness and the sensibility in 0.87 micrometers of thickness estimated the thickness dependency. It is so desirable that this value is close to 1.0. a dry cleaning dirty rate -- the product made from Japanese Vacuum technology -- CSE-1110 -- CF₄ / O₂ It measured under conditions.

[0095] The result of evaluation was shown in the following table 1. Thereby, the constituent for antireflection-film ingredients of this invention has a high film absorbance, and is understood that the film dependency of the sensibility of the standing wave reason by the improvement in marginal resolution of a photoresist and the reflected light reduction from a substrate is decreasing.

[0096]

[Table 1]

表 1

化合物	248nm の膜吸光度 (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチ 速度 (Å/分)
実施例 1	8.011	0.27	0.98	683
実施例 2	8.373	0.27	0.98	662
実施例 3	7.893	0.27	0.98	691
実施例 4	7.968	0.27	0.98	683
実施例 5	8.011	0.27	0.98	679
実施例 6	8.718	0.27	0.98	690
実施例 7	7.339	0.27	0.98	622
実施例 8	7.493	0.27	0.98	601
実施例 9	7.037	0.27	0.98	623
実施例 10	7.011	0.27	0.98	618
実施例 11	7.176	0.27	0.98	598
実施例 12	8.718	0.27	0.98	590
実施例 13	9.314	0.27	0.98	659
比較例 1	8.157	0.28	0.97	512

[0097]

[Effect of the Invention] This invention offers the constituent for antireflection-film ingredients and the image formation method the dry etching rate was greatly excellent in high resolving power and a resist thickness dependency, with the constituent for antireflection-film ingredients which has the naphthalene radical content polymer which has the specific structure where a dry etching rate is large and the absorbance in 248nm is large.

[Translation done.]